This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

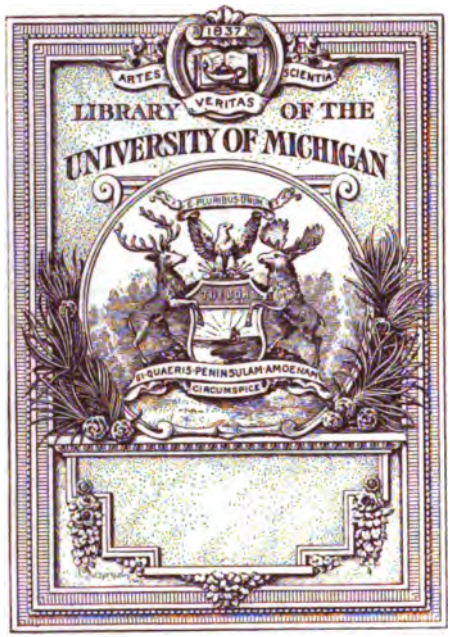
+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`


1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

QH
1
.A64

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

HUITIÈME SÉRIE.

1907.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

MASCART ET HALLER.

HUITIÈME SÉRIE. — TOME XII.

PARIS,

MASSON ET Cie, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

Boulevard Saint-Germain, 120

(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1907

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

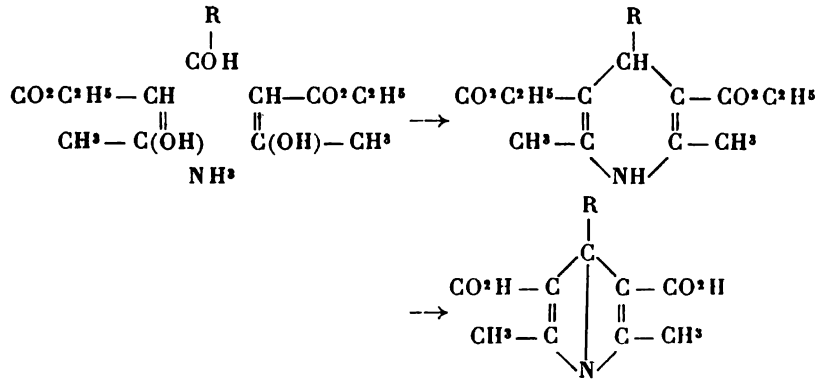
ACTION DE L'ÉTHER OXALACÉTIQUE SUR LES ALDÉHYDES EN PRÉSENCE DE L'AMMONIAQUE ET DES AMINES PRIMAIRES. NOUVELLE RÉACTION GÉNÉRALE DES ALDÉHYDES;

PAR MM. L.-J. SIMON ET A. CONDUCHÉ.

L'action de l'éther acétylacétique

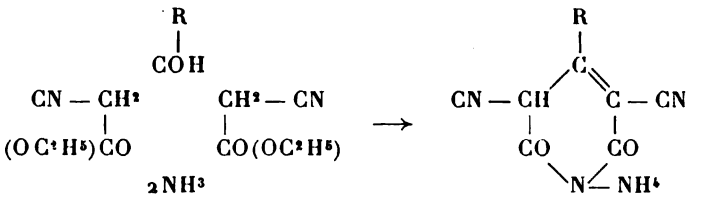
$$CH^3-CO-CH^2-CO^2C^2H^5$$

sur les aldéhydes R—COH en présence d'ammoniaque a conduit Hantzsch à une méthode élégante et féconde de synthèse dans la série pyridique. Deux molécules de l'éther interviennent vis-à-vis d'une molécule d'aldéhyde et d'une d'ammoniaque. On recueille un éther dihydropyridique qui, soumis ultérieurement à une oxydation modérée puis à la saponification par la potasse alcoolique, est transformé en acide triméthylpyridine dicarbonique,



178110

Plus récemment Guareschi (*Liebig's Ann.*, t. CCCXXV, 1902, p. 205-225) a entrepris sur l'éther cyanacétique des recherches parallèles; il a été conduit, par un mécanisme semblable, à des dérivés de l'imide glutaconique. Deux molécules de l'éther interviennent également dans ces circonstances.



Les relations génétiques, l'analogie des symboles et d'un certain nombre de propriétés connues (¹), qui rapprochent l'éther oxalacétique

$$CO^2C^2H^5 — CO — CH^2 — CO^2C^2H^5$$

de l'éther acétylacétique

$$CH^3 — CO — CH^2 — CO^2C^2H^5,$$

nous ont engagé à notre tour à entamer des recherches voisines des précédentes, en adoptant comme point de départ cet éther cétonique; comme on peut le rapprocher également d'un éther α-cétonique, le pyruvate d'éthyle, on ne pouvait pas présumer, par avance, du sens de la réaction.

Cette suggestion nous a permis de découvrir une réaction des aldéhydes qui paraît très générale et qui fournit de celles-ci un nouveau dérivé caractéristique facile à obtenir. Un autre résultat dont il appartient à l'avenir

(¹) Sans parler des analogies les plus connues de ces éthers, l'attention de l'un de nous avait été sollicitée par la manière identique de se comporter des deux éthers sur l'urée, sur l'uréthane, et par leur propriété commune de subir, sous la seule action du temps, une altération particulière; toutes actions qui les éloignent de l'éther pyruvique.

de fixer l'importance est l'acquisition facile des dérivés d'un nouveau cycle azoté auquel nous avons donné le nom suffisamment explicite de *cétopyrrolidone*.

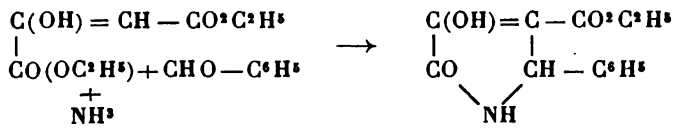
Dans le processus en question, l'éther oxalacétique intervient par *une seule* molécule, ainsi que l'aldéhyde vis-à-vis de deux molécules d'ammoniaque; l'une d'elles fournit l'atome d'azote du noyau cyclique; l'autre salifie la combinaison synthétique obtenue, qui a conservé les propriétés acides de l'éther oxalacétique qui l'a engendrée.

La technique est très simple et comporte simplement le mélange des solutions alcooliques de l'éther et de l'aldéhyde avec un excès d'ammoniaque pure en solution aqueuse concentrée; le plus souvent le dérivé ammoniacal se précipite aussitôt et peut être facilement essoré et lavé à l'alcool. Les rendements sont généralement satisfaisants si l'éther cétonique est fraîchement distillé.

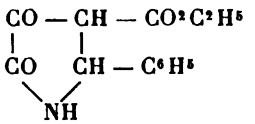
La réaction prépondérante peut être représentée par l'équation suivante :

$$CO^2C^2H^5 - CO - CH^2 - CO^2C^2H^5 + R - COH + 2NH^3 = R.C^7H^8NO^4.NH^3 + C^2H^5OH + H^2O.$$

Quant à la constitution, le schéma suivant rend compte de toutes les propriétés observées au cours de nos expériences :



ou



Les expériences ont porté sur un certain nombre d'aldéhydes aromatiques : aldéhydes benzylique, nitrobenzylique, ainsi que salicylique, vanilline, pipéronal; sur le

furfurol et sur deux aldéhydes de la série grasse (¹) (éthanal et œnanthol).

Les substances obtenues directement sont, comme nous l'avons dit, les dérivés ammoniacaux de substances douées de propriétés acides. Ces sels ammoniacaux sont *toujours anhydres;* ce sont des substances cristallisées blanches, généralement très peu solubles dans l'alcool et même relativement peu solubles dans l'eau froide. Ils sont assez stables mais ne fondent pas sans décomposition. La température de décomposition est nette et comprise entre 165° et 190° pour les dérivés aromatiques, un peu plus basse pour les autres.

Les substances acides résultent de leur sel ammoniacal par l'action des acides et en particulier de l'acide acétique; ce sont des substances blanches très bien cristallisées, souvent très belles, solubles dans l'alcool et les solvants organiques, peu solubles dans l'eau, même à l'ébullition. Les dérivés de la série grasse fondent sans décomposition; les autres se décomposent à des températures qui ont un caractère de précision suffisant pour les caractériser, comprises entre 155° et 185°, comme l'indique le Tableau suivant :

	Acide.	Sel NH^4.
	°	°
Aldéhyde benzylique.....	185	175
» métanitrobenzylique...	173	166
» anisique.....	160	175
» salicylique.....	175	190
Vanilline.....	180	175
Pipéronal.....	155	185
Aldéhyde éthylique.....	146 (F.)	
Œnanthol.....	129 (F.)	

Les dérivés acides aromatiques renferment *une molé-*

(¹) L'aldéhyde formique et le chloral ont été également examinés, mais paraissent se comporter d'une façon spéciale.

cule d'eau, qui s'élimine souvent péniblement si l'on opère comme d'habitude à l'étuve; on est contraint d'élever la température notablement au-dessus de 100°, et l'on se trouve pris entre la crainte d'une dessiccation incomplète et celle d'un commencement de décomposition; au contraire, la déshydratation s'effectue sans danger dans le vide de la trompe à mercure, au bain-marie bouillant. Ces circonstances nous ont amené à penser que cette molécule d'eau, quoique ayant un caractère purement additif, n'était pas une molécule d'eau de cristallisation, mais vraisemblablement une molécule fixée sur le carbonyle cétonique libéré par l'action de l'acide acétique sur le sel ammoniacal

$$-C(ONH^4)=CH- \longrightarrow -\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-CH^2-$$

Cette molécule d'eau se fixe de nouveau à l'air humide dans certains cas (dérivé salicylique et pipéronylique); dans le cas du dérivé benzylique ou vanillique, au contraire, la substance déshydratée ne reprend plus d'eau à l'air humide. Les dérivés éthylique et œnanthique *cristallisent toujours anhydres.*

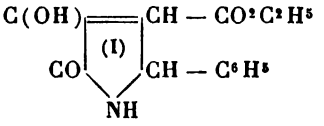
Certaines propriétés de l'éther oxalacétique se retrouvent dans ces dérivés : ils ont un caractère nettement acide et peuvent être titrés alcalimétriquement en présence de phénolphtaléine; ils sont neutres au méthylorange; ils ont conservé, en outre, le caractère cétonique qui se manifeste par l'existence d'oxime, d'hydrazone, etc., et le caractère énolique traduit par la coloration rouge que le chlorure ferrique provoque dans les solutions de ces substances et de leurs sels.

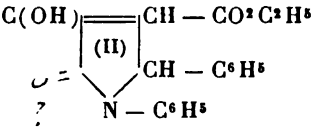
Ces corps se dissolvent dans les acides minéraux concentrés et froids, et se précipitent sans altération lorsqu'on dilue la solution avec précaution; chauffés avec

l'acide sulfurique glacial, ils donnent une coloration bleue; cette réaction ne se produit pas avec les dérivés de la série grasse. Si l'on envisage le symbole adopté pour ces combinaisons, on constate dans leur molécule l'asymétrie de deux atomes de carbone voisins; il était permis de s'attendre à rencontrer, dans chaque cas, un couple d'isomères stéréochimiques inactifs dédoublables; en général, ils ne se sont pas présentés d'eux-mêmes, et nous ne nous sommes pas attachés jusqu'ici à les isoler systématiquement. Cependant, à propos du dérivé de l'aldéhyde éthylique, la coexistence de deux variétés s'est imposée par l'observation de préparations microscopiques. Ces deux isomères que nous n'avons pu séparer par différence de solubilité se distinguent très nettement par leur aspect : l'un cristallisant en prismes massifs voisins du cube, et l'autre en fines aiguilles. Nous avons réussi à les séparer par triage à la main, et l'analyse des échantillons a conduit aux mêmes données numériques : le corps, d'aspect cubique, fond sans décomposition à 146°, les aiguilles se décomposent à 132°; nous avons également laissé de côté le dédoublement en corps actifs de ces isomères inactifs dédoublables.

La généralité de la réaction étant vérifiée quant aux aldéhydes, nous l'avons envisagée au point de vue de l'alcali et nous avons remplacé l'ammoniaque par un certain nombre d'amines primaires. Les amines primaires de la série grasse, méthylamine, allylamine, et même la benzylamine qu'on peut en rapprocher, se sont comportées, vis-à-vis de l'éther oxalacétique et de l'aldéhyde benzylique, comme l'ammoniaque, en fournissant tout d'abord le sel d'une combinaison acide avec l'amine employée; de ce sel on a pu facilement passer à la combinaison acide dont la constitution ne différait que par substitution des groupes $N-CH^3$, $N-C^3H^5$, $N-C^7H^7$ au groupe NH du schéma indiqué plus haut.

Avec l'aniline, le corps obtenu a bien été reconnu du même type par toutes ses propriétés, mais la substance recueillie tout d'abord n'est point un sel d'aniline; c'est le dérivé lui-même. Cette différence tient d'une part à l'atténuation de la fonction acide du dérivé phénylé (II) par rapport à son chef de file (I) et au surplus à l'atténuation de la fonction basique de l'aniline relativement à celle de l'ammoniaque





Ceci est justifié par les faits suivants : le dérivé phénylé obtenu avec l'aniline possède bien encore des propriétés acides; il peut être titré alcalimétriquement en solution aquo-alcoolique en présence de phénolphtaléine, en donnant un sel alcalin stable au sein de l'eau bouillante; il donne des sels de baryum, de cuivre, d'argent, bien définis; mais nous n'avons pas réussi à l'unir aux bases aromatiques, tandis que pour son chef de file (I) nous avons préparé les sels d'aniline et de paratoluidine.

Dans le cas de l'aniline, nous avons pu préciser la technique en réalisant la synthèse en deux temps :

1° Préparation de la benzylidène aniline

$$C^6H^5 — CH = N — C^6H^5$$

par action directe de l'aldéhyde benzylique et de l'aniline;

2° Action de la benzylidène aniline sur l'éther oxalacétique.

L'identité des substances obtenues selon les deux modes confirmait la liaison des atomes admise dans la molécule, c'est-à-dire l'union directe du carbone aldéhydique et de l'azote aminé.

Le corps obtenu est anhydre et fond sans décomposi-

tion, se comportant à la manière des dérivés obtenus avec les aldéhydes grasses et l'ammoniaque.

Avec la paratoluidine, les choses se sont passées comme pour l'aniline, mais nous avons vu surgir dans l'une des techniques un type un peu plus compliqué, résultant sans doute de la condensation d'une seconde molécule de l'amine avec le carbonyle cétonique.

L'orthotoluidine ne s'est pas comportée comme la paratoluidine, ce qui lui arrive assez fréquemment comme chacun sait, et nous n'avons pu isoler par son emploi de dérivés avec l'éther oxalacétique et l'aldéhyde benzylique.

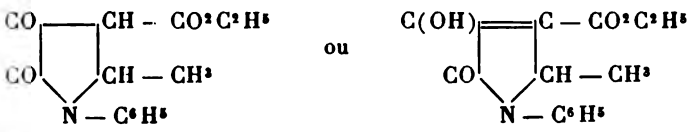
Nous n'avons pas été plus heureux avec l'α-naphtylamine; la β-naphtylamine, au contraire, est entrée en réaction, mais avec une déviation très nette qui nous a conduits sur un autre domaine (1). L'étude très complète que nous avons faite de ce cas intéressant sera développée dans un autre Mémoire. La pensée nous étant venue que cette anomalie pouvait être due à la dissymétrie plus accentuée de la benzylidène β-naphtylamine

$$C^6H^5 - CH = N - C^{10}H^7$$

opposée à celle de la benzylidène aniline

$$C^6H^5 - CH = N - C^6H^5,$$

nous avons fait intervenir avec l'aniline une aldéhyde à faible poids moléculaire, l'aldéhyde éthylique. L'expérience n'a pas confirmé cette supposition et nous a donné un dérivé cétopyrrolidonique



(1) Avec certaines aldéhydes, la β-naphtylamine, en réagissant sur l'éther oxalacétique, se comporte bien comme l'aniline, mais avec d'autres, et en particulier l'aldéhyde benzylique, elle donne un produit d'addition qui ultérieurement conduit à des dérivés quinoléiques.

s'il s'est produit simultanément, comme avec la benzylidène β-naphtylamine, un dérivé quinoléique, nous ne l'avons pas pu sortir du produit de la réaction. Les bases secondaires telles que la méthylaniline, la diphénylamine, ne nous ont donné aucun résultat, ce qui s'accorde parfaitement avec le symbole adopté, puisque le noyau cyclique azoté ne peut se former qu'avec une amine primaire.

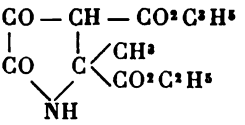
Enfin nous n'avons pas obtenu de meilleurs résultats dans les tentatives que nous avons faites pour remplacer l'éther oxalacétique par ses homologues, tels que l'éther méthyloxalacétique (1)

$$CO^2C^2H^5 - CH(CH^3) - CO - CO^2C^2H^5;$$

c'est encore d'accord avec le symbolisme dans lequel une forme énolique deviendrait impossible par une telle substitution.

En remplaçant les aldéhydes par des cétones, les expériences n'ont pas conduit à des résultats similaires, et d'ailleurs n'ont pas revêtu un caractère systématique : cette étude a été provisoirement réservée.

Nous avons cependant exécuté un essai avec le pyruvate d'éthyle et obtenu le dérivé ammoniacal d'une substance du même type (I), colorant en rouge le chlorure ferrique,



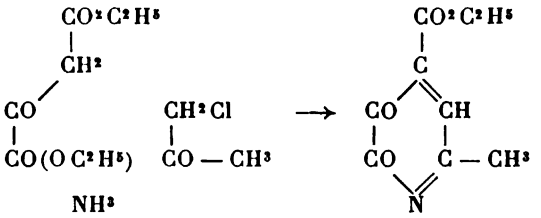
Si nous lui accordons une mention spéciale, c'est que son apparition a été pour l'un de nous l'occasion d'un retour en arrière sur la véritable structure de substances résultant de l'action de l'aniline et de la paratoluidine sur

(1) Nous avons également essayé l'éther éthyloxalacétique et l'éther chloroxalacétique.

les éthers pyruviques et envisagées comme des dérivés pyruvylpyruviques (1); ce n'est point le lieu de développer ici cet ordre de considérations.

Ayant choisi le symbole représentatif précédent pour les combinaisons préparées, symbole qui les fait dériver de la cétopyrrolidone, il était opportun de les rattacher à des substances connues d'un type identique ou voisin. En fait, ce précieux contrôle nous a entièrement manqué, *au moins pour les dérivés de l'ammoniaque;* nous n'avons trouvé, dans la littérature chimique, aucune mention relative à des dérivés de ce type, qui paraît entièrement nouveau et dont l'étude demande à être poursuivie pour en compléter l'histoire.

Au cours de notre recherche bibliographique, nous avons rencontré une Thèse allemande : *L'éther oxalacétique dans sa conduite vis-à-vis de la chloracétone et de l'ammoniaque* (Robert Dubusc, Kiel, 1903). Mais le caractère particulier de cette acétone, d'être chlorée en α, a conduit l'auteur à une forme de combinaison différente des nôtres, l'éther *méthyldioxypyridine carbonique,*

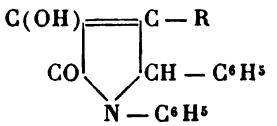


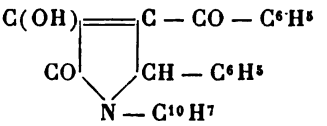
Vis-à-vis de l'aniline et des amines phénoliques, nous avons trouvé une Note (R. Schiff et C. Bertini, *D. ch. G.*, t. XXX, 1897, p. 601) dans laquelle se trouvent annoncés et brièvement décrits deux produits identiques, par leur genèse et par leurs propriétés, à ceux que nous avons

(1) L.-J. Simon, *Comptes rendus,* t. CXXXIV, 1902, p. 1063, et t. CXXXV, 1902, p. 630.

rencontrés dans l'action de l'aniline et de la paratoluidine sur l'éther oxalacétique en présence d'aldéhyde benzylique. La confrontation des résultats est indiquée dans la partie expérimentale de ce Mémoire; il est essentiel d'ajouter que ces savants avaient cédé, dans leurs essais, à une suggestion différente de la nôtre; initialement, c'est bien l'analogie des éthers oxalacétique et acétylacétique qui les avait sollicités; mais, comme, dans l'action de ce dernier sur la benzylidène aniline, ils avaient obtenu un composé d'addition, c'est un composé d'addition analogue qu'ils avaient l'espoir de rencontrer avec l'éther oxalacétique, et, la substance qu'ils ont recueillie n'ayant pas la constitution désirée, ils paraissent ne pas en avoir poursuivi l'étude. En outre, ils ont passé, à propos de la β-naphtylamine, à côté du type de combinaison qu'ils cherchaient (1).

Poursuivant la même idée, R. Schiff et L. Gigli (2) ont fait réagir l'éther acétonoxalique sur la benzylidène aniline, l'éther acétophénone oxalique sur la benzylidène aniline et sur la benzylidènaphtylamine, l'éther benzalacétonoxalique sur la benzylidène aniline, et attribuent aux combinaisons obtenues la structure





où

$R = CO - CH^3$, $CO - C^6H^5$, $CO - CH = CH - C^6H^5$.

Les mêmes savants ont également fait réagir en milieu benzénique l'acide pyruvique sur la benzylidène aniline;

(1) L.-J. Simon et Conduché, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, 1904, p. 297; L.-J. Simon et Ch. Mauguin, *Comptes rendus*, t. CXLIII, 1906, p. 427 et 466.

(2) R. Schiff et L. Gigli, *D. ch. G.*, t. XXXI, 1898, p. 1306.

ils ont obtenu une substance qu'ils considèrent également comme appartenant au même groupe, quoiqu'elle ne colore pas le chlorure ferrique, sur la constitution de laquelle nous n'avons pas la même opinion.

Dans ses belles recherches sur les acides α-alcoyl cinchoniques, Döbner (1) paraît avoir rencontré il y a déjà longtemps des substances dérivées également du même noyau fondamental. A côté des acides quinoléiques qui se forment dans l'action des aldéhydes R — COH sur l'acide pyruvique et l'aniline en opérant *à chaud et en solution alcoolique,* il a isolé en procédant *à froid et en solution éthérée* des substances de composition

$$R.C^{16}H^{13}N^{2}O$$

qu'il suppose devoir leur formation à la réaction

$$R-COH + CH^{3}-CO-CO^{2}H + 2C^{6}H^{5}NH^{2} = R.C^{16}H^{13}N^{2}O + 3H^{2}O.$$

Il n'a pu déterminer leur constitution, mais il considérait comme très vraisemblable l'hypothèse qu'elles correspondraient à la formule

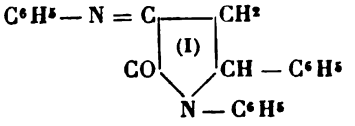
$$R-CH=CH-\underset{\displaystyle CO-NH-C^{6}H^{5}}{\overset{\displaystyle C=N-C^{6}H^{5}}{|}}$$

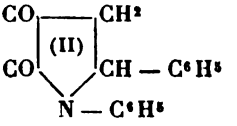
qu'elles seraient, par conséquent, les anilides des acides $R-CH=CH-CO-CO^{2}H$ résultant de la condensation préliminaire des aldéhydes et de l'acide pyruvique. Il a ainsi obtenu des dérivés avec l'aldéhyde benzylique, le furfurol, les aldéhydes isobutylique et isovalérique fondant respectivement à 225°, 185°, 222°, 160°.

M. Garzarolli Thurnlackh (2), qui a étudié l'action de

(1) Döbner, *Liebig's Ann.*, t. CCXLII, 1887, p. 265.
(2) Garzarolli Thurnlackh, *Monatshefte f. Ch.*, t. XX, 1899, p. 480.

l'acide pyruvique et de son éther sur la benzylidène aniline, a retrouvé la substance fondant à 225° obtenue par Döbner, et il lui attribue la constitution (I),





Les autres substances seraient analogues; elles devraient donc être envisagées comme des dérivés du cycle azoté, comme des produits de condensation d'une seconde molécule d'amine avec le dérivé cétopyrrolidonique; il faudrait les rapprocher du dérivé que nous avons obtenu dans l'action de la paratoluidine sur l'aldéhyde benzylique et l'éther oxalacétique. Le même savant a rencontré également la substance signalée par Schiff et Gigli pour laquelle il accepte le symbole (II) admis par ces messieurs, d'après lequel la combinaison de Döbner serait avec celle-ci en rapport étroit. Ces manières de penser ne sont d'ailleurs fortifiées par aucune démonstration; nous avons cependant tenu à les rapporter, afin d'être aussi complets que possible.

A côté de ces combinaisons azotées, la littérature chimique en mentionne quelques-unes d'un type voisin ne renfermant pas d'azote, mais à sa place un atome d'oxygène.

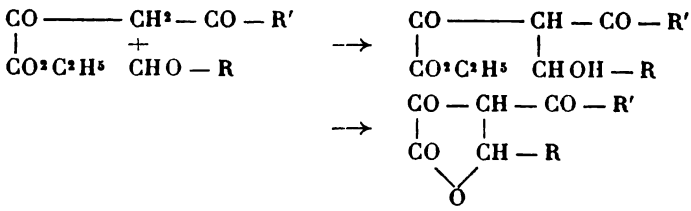
Claisen (1) et ses élèves ont obtenu, dans l'action des aldéhydes $R-COH$, sur les éthers acétonoxaliques

$$R'-CO-CH^2-CO-CO^2C^2H^5 \qquad (R'=CH^3 \text{ ou } C^6H^5),$$

des combinaisons lactoniques dérivées de la butyrolac-

(1) *D. ch. G.*, t. XXIV, 1891, p. 216. — KERSTIENS, *Thèse*, Munich, 1890. — VOGEL VON FALCKENSTEIN, *Thèse*, Kiel, 1901. — A. HOEHNE, *Thèse*, Kiel, 1904.

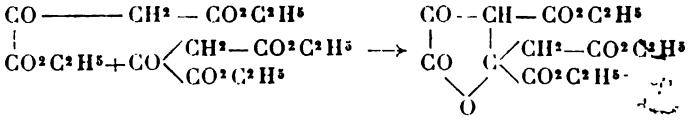
tone :



Ces substances correspondent aux substances azotées de Schiff et Gigli en remplaçant O par $N.C^6H^5$.

L'éther oxalacétique se condense de même avec les aldéhydes sous l'action de l'acide chlorhydrique. Wislicenus, qui a observé le fait pour l'aldéhyde benzylique, trompé par les propriétés acides du corps obtenu, lui avait tout d'abord attribué une constitution inexacte. Averti par Claisen, il l'a rectifiée de manière à la faire rentrer dans le type des combinaisons de celui-ci.

L'éther oxalacétique lui-même, sous l'action condensante soit de certains sels (acétate de potassium, Claisen), soit de l'ammoniaque et des amines [Wislicenus et Becke (1)], fournit un corps plus complexe mais toujours du même type,

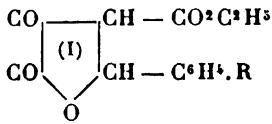


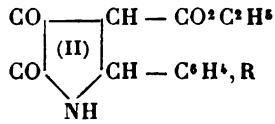
La condensation de l'éther oxalacétique avec l'aldéhyde benzylique par les agents acides ou alcalins, a été récemment examinée et étendue à d'autres aldéhydes aromatiques, par M. H. Gault (2). Les substances obtenues (I)

(1) *Liebig's Ann.*, t. CCXCV, 1897, p. 339.

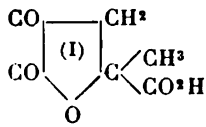
(2) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXXV, 1906, p. 1264. — *Voir* aussi KNOEVENAGEL, *Liebig's Ann.*, t. CCLXXXI, 1894, p. 47; ERLENMEYER junior, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 2222; t. XXXII, p. 1450; t. XXXIV, p. 817.

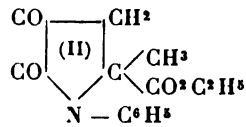
ne diffèrent des nôtres (II) que par la substitution d'un atome d'oxygène au groupe NH,





Les propriétés acides des combinaisons cétolactoniques qui avaient surpris Claisen et induit Wislicenus en erreur se retrouvent dans nos combinaisons, malgré la substitution de O par NH. Enfin, il est également utile de rappeler que, sous l'action de l'acide chlorhydrique [de Jong (¹)] et même uniquement sous la seule action du temps [Wolff (²)], l'acide pyruvique se transforme en une substance plus complexe solide, fusible à 117°, colorant en rouge le chlorure ferrique, jouant le rôle d'une lactone et ayant la constitution (I),





Il est fort possible que les dérivés pyruvylpyruviques décrits antérieurement par l'un de nous (³) aient plutôt la constitution analogue à la précédente (II). De ce qui précède, il résulte que la famille de combinaisons nouvelles que nous avons rencontrées dans l'action de l'éther oxalacétique sur les aldéhydes en présence d'ammoniaque est en connexion étroite avec une série d'autres, les unes azotées, les autres seulement ternaires, rencontrées dans des recherches différentes par plusieurs autres observateurs. Le passage des substances azotées aux autres et le

(¹) DE JONG, *Rec. d. Tr. Ch. des Pays-Bas,* t. XX, 1901, p. 80; t. XXI, 1902, p. 91, etc.

(²) WOLFF, *Liebig's Ann.*, t. CCCXVII, 1901, p. 1.

(³) L.-J. SIMON, *loc. cit.*

passage inverse doivent pouvoir s'effectuer par les méthodes générales. Des recherches spéciales sont nécessaires pour réaliser le passage de l'une à l'autre des diverses substances azotées du même type et pour nous renseigner sur la portée de leurs métamorphoses individuelles.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Action de l'aldéhyde benzylique sur l'éther oxalacétique en présence d'ammoniaque. Éther phénylcétopyrrolidone carbonique. — On dissout dans l'alcool l'éther (1 mol.) et l'aldéhyde (1 mol.), et l'on ajoute en une fois un poids d'ammoniaque aqueuse pure à 22°B. égal au poids d'éther oxalacétique employé. La solution se colore et s'échauffe; on modère l'élévation de température par des affusions d'eau. Au bout de quelques minutes, des cristaux se produisent au sein de la solution et tout ne tarde pas à se prendre en une masse solide qu'on essore et qu'on lave à l'alcool. (Le rendement est bon, un peu inférieur au poids d'éther employé.)

Le corps cristallisé ainsi obtenu n'est autre que le sel ammoniacal d'une substance possédant des propriétés acides; pour isoler celle-ci, on dissout le sel dans un acide concentré et froid, puis on étend d'eau. On peut opérer avec l'acide acétique; après dissolution et dilution, on obtient une poudre blanche microcristalline, qu'on essore et qu'on fait cristalliser par refroidissement de sa solution dans l'alcool ou le benzène bouillant.

La substance est blanche, d'aspect cotonneux quand elle a été cristallisée avec soin; elle fond en se décomposant lorsqu'on la chauffe rapidement aux environs de 185°; il reste, après décomposition, une solution très colorée, soluble en rouge dans l'alcool.

Elle est insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole, peu soluble dans le chloroforme et le benzène froid, très so-

luble dans l'alcool chaud et dans l'acétone. Elle est précipitée par l'eau de ses solutions dans l'alcool et l'acétone. Toutes ces solutions évaporées sur une lamelle et examinées au microscope laissent de jolies aiguilles groupées en étoiles ou en pinceaux, souvent souillées de petits cristaux différents (*voir* plus loin).

Les acides concentrés et froids, sulfurique, chlorhydrique, acétique, la dissolvent lentement à froid, sans se colorer d'une manière appréciable; par addition d'eau, la substance se reprécipite inaltérée. Chauffée avec de l'acide sulfurique glacial, elle lui communique une coloration bleue et ne se reprécipite plus inaltérée de cette solution.

Cette substance est hydratée; nous l'avons d'abord analysée après dessiccation à l'étuve :

Substance.	Produits de combustion.
I. $0^{g},1433$.....	$0^{g},3308$ de CO^2 et $0^{g},0746$ de H^2O
II. 0,3013.....	0,6971 »
III. 0,2854.....	0,6576 »
IV. 0,3094.....	$16^{cm^3},5$ de N à 15° et sous la pression de 754^{mm}
V. 0,4198.....	$22^{cm^3},5$ » à 20° » »

	Calculé pour $C^{18}H^{13}O^4N$.	Trouvé. I.	II.	III.	IV.	V.
C.....	63,16	62,96	63,10	62,84		
H.....	5,26	5,73	6,01	5,74		
N.....	5,67	//	//	//	6,17	6,05

Comme on le voit, les dosages de carbone concordent assez bien avec la formule admise, mais les dosages d'hydrogène étaient insuffisants. Cela tient à la présence d'une molécule d'eau fixée énergiquement sur le carbonyle cétonique provenant de l'éther oxalacétique. Nous avons reconnu ultérieurement que cette molécule d'eau ne pouvait être éliminée complètement à la pression ordinaire sans altérer la substance. Au contraire, on peut provoquer son

départ en chauffant la substance au bain-marie dans le vide de la trompe à mercure.

$0^g,2620$ de la substance séchée à l'air ont donné $0^g,5651$ de CO^2 et $0^g,1420$ de H^2O.

	Calculé pour $C^{13}H^{13}O^4N + H^2O$.	Trouvé.
C.....	58,87	58,82
H.....	5,66	6,02

I. $0^g,5335$ de la substance hydratée ont perdu $0^g,0415$ à 100° au bout de 2 jours.

II. $0^g,2341$ de la substance séchée précédemment ont donné par combustion $0^g,5406$ de CO^2 et $0^g,1142$ de H^2O.

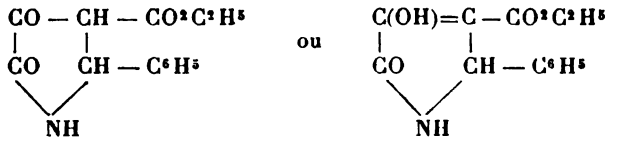
	Calculé pour $C^{13}H^{13}O^4N$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
H^2O.....	7,30	8,34	//
C.....	63,16	//	62,96
H.....	5,26	//	5,42

La substance séchée dans le vide, à 100°, ne reprend plus d'eau par un séjour prolongé dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau; elle cristallise dans l'acétone, et les cristaux, examinés au microscope, se présentent en petites lamelles hexagonales plus ou moins allongées, identiques avec les cristaux signalés plus haut, et qui souillent parfois la substance hydratée. Dans le benzène, la substance anhydre paraît insoluble. Par solution dans l'alcool à 95°, la substance reprend son eau et les cristaux examinés sont presque entièrement aciculaires; il en est de même par dissolution dans l'acide acétique et précipitation par l'eau. A l'égard de la chaleur, la substance anhydre se comporte comme la substance hydratée. La présence de cristaux d'aspect différent dans la substance hydratée se trouvait ainsi expliquée.

Le dérivé de l'éther oxalacétique doit donc sa formation à la réaction suivante :

$$C^8H^{12}O^5 + C^7H^6O + NH^3 = C^{13}H^{13}O^4N + C^2H^6O + H^2O,$$

et possède la constitution suivante :



Ce composé a perdu les propriétés réductrices de ses générateurs, mais il a conservé un certain nombre des caractères de l'éther oxalacétique; il se condense avec la phénylhydrazine et l'hydroxylamine; il fournit des dérivés métalliques analogues aux sels; il colore, ainsi que ses sels solubles, le chlorure ferrique aqueux ou alcoolique en rouge.

Phénylhydrazone. — Elle se produit par le mélange des solutions alcooliques du corps et de la phénylhydrazine; le produit cristallise du jour au lendemain; on le recueille et on l'essore.

Substance.	Produits de combustion.
I. $0^{g},2446$	$0^{g},6110$ de CO^2 et $0^{g},1293$ de H^2O
II. 0,2575	0,6322 " 0,1314
III. 0,2373	$26^{cm^3},7$ de N à 19° et sous la pression de 746^{mm}

	Calculé pour $C^{19}H^{19}O^3N^3$.	Trouvé. I.	II.	III.
C	67,60	68,09	66,96	"
H	5,63	5,85	5,67	"
N	12,47	"	"	12,60

C'est un corps jaune clair fondant à 172°-173°. L'acide sulfurique dissout cette phénylhydrazone en prenant tout d'abord unecoloration bleue qui peu à peu passe au vert, puis au marron et enfin se fixe à une teinte rouge foncé. Précipitée sur glace, la solution sulfurique donne un dépôt jaunâtre amorphe.

Oxime. — Lorsqu'on traite par le chlorhydrate d'hydroxylamine une solution alcaline de la substance dont

nous nous occupons, il se fait immédiatement un précipité blanc; les propriétés et l'analyse nous ont démontré que ce corps n'était autre que le corps primitif.

On obtient l'oxime en dissolvant ce corps dans une solution alcoolique d'hydroxylamine libre; c'est un corps blanc, bien cristallisé, très soluble dans l'alcool et renfermant une molécule d'eau qu'il perd à l'étuve. Hydraté, le corps fond à 100°; après dessiccation, il ne fond plus qu'à 150°.

Substance.	Produits de combustion.
I. $0^{g},2097$.....	$0^{g},4290$ de CO^2 et $0^{g},1140$ de H^2O
II. 0,2413.....	$20^{cm^3},4$ de N à 15° et sous 762^{mm}

	Calculé pour $C^{13}H^{14}O^4N^2+H^2O$.	Trouvé I.	Trouvé II.
C.....	55,71	55,79	"
H.....	5,71	6,04	"
N.....	10,00	"	9,87

La substance se dissout dans l'acide sulfurique concentré au bain-marie en lui communiquant une coloration rouge; dans ces circonstances, l'oxime est détruite et la substance cétonique régénérée. On l'isole en précipitant sur de la glace, lavant soigneusement et faisant cristalliser dans l'alcool; elle se présente alors avec tous ses caractères (point de décomposition, détermination du carbone, de l'hydrogène et de l'azote).

Dérivés métalliques. — On sait que l'éther oxalacétique se comporte comme un acide faible; nous avons vérifié qu'on peut le doser alcalimétriquement en présence de phtaléine du phénol.

$0^{g},7974$ d'éther oxalacétique neutralisent ainsi $19^{cm^3},3$ de potasse ($\theta = 0,219$), d'où

$$M = 189, \qquad \text{calculé : } M = 188.$$

Cette propriété se retrouve dans le produit de condensation actuel comme dans tous les corps du même type.

$1^g,3492$ mis en suspension dans l'eau et additionnés peu à peu de la solution alcaline titrée s'y dissolvent et pour parvenir au virage alcalin exigent $16^{cm^3},6$ de potasse ($\theta = 0,810$), d'où

$$M = 252, \qquad \text{calculé : } M = 247.$$

Inversement, si à cette solution alcaline on ajoute, en présence de méthylorange, une solution sulfurique titrée, le virage acide se produit exactement pour une quantité d'acide équivalente à l'alcali; la substance est donc neutre au méthylorange. On a répété l'expérience avec le sel de potassium isolé en nature.

$2^g,0194$ du sel anhydre exigent $7^{cm^3},3$ d'acide sulfurique ($\theta = 0,485$), d'où

$$M = 285, \qquad \text{calculé : } M = 285.$$

Dérivé potassique $C^{13}H^{12}O^4NK$. — L'éther α-phénylcétopyrrolidone β-carbonique est un acide capable de déplacer l'acide carbonique de ses sels; il se dissout lentement à froid, plus rapidement à chaud, dans une solution de carbonate alcalin; il est d'ailleurs reprécipité de sa solution alcaline par un acide quelconque.

Le sel de potassium a été préparé en ajoutant à une solution alcoolique de l'acide la quantité nécessaire de potasse alcoolique; le sel insoluble se précipite; on l'essore et on le lave à l'alcool. C'est un corps blanc, peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau chaude, insoluble dans l'alcool. Il est anhydre et ne perd pas de poids à 120°; il se décompose vers 270°.

Analyse. — $0^g,8190$ calcinés avec HCl ont fourni $0^g,2122$ de KCl, d'où

$$K = 13,57, \qquad \text{calculé : } K = 13,69.$$

Dérivé ammoniacal $C^{13}H^{12}O^4N(NH^4)$. — C'est cette substance qui se précipite directement dans la préparation fondamentale; ce sel est peu soluble dans l'eau

froide (1,5 pour 100 environ) et insoluble dans l'alcool; il se décompose à 175°.

Analyses.

Substance.	Produits de combustion.
I. $0^{g},1835$	$17^{cm^3},5$ à 15°,0 et sous 764^{mm}
II. $0^{g},1615$	$16^{cm^3},0$ à 17° et sous 768^{mm}

	Calculé.	Trouvé.	
N	10,61	11,15	11,39

Dérivé argentique $C^{13}H^{12}O^4NAg$. — Ce dérivé se produit facilement par double décomposition entre la solution du dérivé potassique et le nitrate d'argent; mais il est alors amorphe et son instabilité empêche de le purifier par cristallisation. Pour l'avoir du premier coup à l'état de pureté, il suffit d'opérer en liqueur très étendue. On traite la solution potassique (1^{g} par litre) par la quantité équivalente de nitrate d'argent au millième. Le sel se dépose alors lentement sous forme cristalline beaucoup moins altérable; on le filtre sur coton de verre et on le lave à l'eau. C'est un corps blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque, décomposable par les acides qui précipitent le composé acide. Il est anhydre, peut être séché sans inconvénient à 110° et se décompose aux environs de 200°.

Analyses.

Substance.	Produits de combustion.
I. $0^{g},2265$	$0^{g},3673$ de CO^2 et $0^{g},0725$ de H^2O
II. 0,4150	15^{cm^3} de N à 17° et sous 754^{mm}
III. 0,6288	0,1908 de Ag par calcination.

	Calculé pour $C^{13}H^{12}O^4NAg$.	Trouvé.		
		I.	II.	III.
C	44,07	44,22	//	//
H	3,39	3,56	//	//
N	4,24	//	4,16	//
Ag	30,51	//	//	30,34

Dérivé cuprique $C^{13}H^{12}O^4NCu^{\frac{1}{2}} + C^2H^4O^2$. — Ce sel, très caractéristique, a été analysé avec un soin particulier. Il s'obtient de la manière suivante : on dissout la substance acide (10^g) dans l'acide acétique et l'on y ajoute une solution d'acétate de cuivre dans le même solvant. La liqueur verte obtenue est étendue d'eau ; il se produit un précipité vert clair, qu'on redissout par ébullition de la liqueur acide et qu'on abandonne à un refroidissement lent. On obtient ainsi de petits cristaux verts, insolubles dans l'eau bouillante et dans les solvants organiques usuels, solubles dans l'acide acétique concentré et froid, et dans l'acide acétique étendu bouillant. Ce dérivé cuprique renferme pour 1 atome de métal 2 molécules d'acide *acétique de cristallisation*, qu'il abandonne par une chauffe prolongée à 150° ; il ne s'altère pas au-dessous de 200°.

Analyse du corps cristallisé séché à l'air.

Substance.	Produits de combustion.
I. $0^g,2758$.....	$0^g,5401$ de CO^2 et $0^g,1212$ de H^2O
II. $0^g,2823$.....	$0^g,5533$ » et $0^g,1246$ »
III. $0^g,5480$.....	$20^{cm^3},3$ de N à 15° et sous 756^{mm}
IV. $0^g,9600$..... ..	$0^g,1124$ de CuO par calcination

	Calculé pour $C^{13}H^{12}O^4NCu^{\frac{1}{2}} + C^2H^4O^2$.	Trouvé. I.	II.	III.	IV.
C....	53,28	53,41	53,46	//	//
H....	4,75	4,86	4,91	//	//
N....	4,16	//	//	4,29	//
Cu...	9,41	//	//	//	9,34

Analyse du corps séché à l'étuve (150°) *jusqu'à poids constant.*

I. $0^g,2259$ ont donné par combustion $0^g,4595$ de CO^2 et $0^g,0900$ de H^2O ;

II. $0^g,7226$ ont perdu, à 150°, $0^g,1282$ d'acide acétique.

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C.....	56,16	55,48	"
H.....	4,32	4,43	"
$C^2H^4O^2$.....	17,76	"	17,74

Dérivés avec l'aniline et la paratoluidine. — Ces dérivés ont été préparés pour le motif indiqué dans l'Introduction. Il suffit, pour les obtenir, de mélanger les solutions alcooliques chaudes des constituants et de laisser refroidir.

On prend, par exemple, 5^g du composé acide et l'on y ajoute également, en solution alcoolique, la quantité correspondante d'aniline; il se produit un précipité qu'on redissout en chauffant et qu'on laisse cristalliser par refroidissement lent. C'est un corps blanc qui fond à 160°; il se comporte, sous l'action d'une chaleur modérée, comme l'hydrate acide d'où il provient. Par une chauffe prolongée à 120°-130°, il perd peu à peu mais intégralement l'aniline combinée. Il faut éviter de chauffer à une température plus élevée, sans quoi il se produit une décomposition plus profonde; au-dessous de 120°, la perte est trop lente. Il est très probable que l'expérience prendrait une parfaite régularité en opérant dans le vide de la trompe à mercure à la température du bain-marie bouillant; quoi qu'il en soit, au bout de 75 heures de chauffe à 120°-130°, le départ d'aniline est complet et se traduit par une perte de poids de 27,64 pour 100 (calculé : 27,40). Pendant les 17 heures de chauffe ultérieure, il y a encore une légère perte tenant à une décomposition; nous avons caractérisé le résidu comme l'acide anhydre, par l'action sur le chlorure ferrique, l'aspect des cristaux obtenus dans l'acétone et par son titrage alcalimétrique.

Analyse.

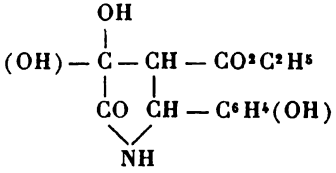
I. $0^g,2478$	donnent	$0^g,6050$ de CO^2 et $0^g,1348$ de H^2O
II. 0,3576	perdent	0,0995 à 120°-130°
III. 1,1875	»	0,3405 »

	Calculé pour $C^{13}H^{13}NO^4.C^6H^5NH^2$.	Trouvé. I.	II.	III.
C.....	67,05	66,55	//	//
H.....	5,88	6,04	//	//
$C^6H^5NH^2$...	27,40	//	27,80	28,60

On prend de même 5^g de substance qu'on dissout dans l'alcool et l'on y ajoute une solution alcoolique chaude renfermant 2^g de paratoluidine. On a ainsi un précipité blanc cristallisé en amas de petites aiguilles se décomposant vers 173°. Ce corps, comme le précédent, colore en rouge le chlorure ferrique alcoolique. Soumis, dans les mêmes conditions que le précédent (même température et même durée), à l'action de la chaleur, il subit une perte de poids beaucoup plus faible, 7,61 pour 100 au lieu de 30 pour 100, qui correspondrait au départ de la paratoluidine.

Enfin, nous n'avons pas cherché à obtenir le produit non pas d'addition mais de condensation de la substance acide avec ces amines, que l'on peut imaginer d'après sa formule de structure.

Action de l'aldéhyde salicylique sur l'éther oxalacétique en présence d'ammoniaque $C^{13}H^{13}O^5N+H^2O$.



L'opération, conduite comme pour l'aldéhyde benzylique, aboutit de même à une substance blanche insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau, se décomposant à 190°, et qui est le dérivé ammoniacal d'une substance acide (*voir* plus loin). Pour obtenir celle-ci, on dissout le sel ammoniacal dans l'eau chaude et l'on précipite par

l'acide chlorhydrique dilué; le corps blanc qui se dépose est essoré et séché à l'air. Il colore en rouge le chlorure ferrique alcoolique; chauffé avec l'acide sulfurique glacial, il lui communique une coloration intense bleue par réflexion, verte par transparence.

Cette substance n'est point anhydre : si on l'introduit brusquement dans l'appareil à déterminer les points de fusion, préalablement chauffé à 160°, on voit se produire une vive ébullition, puis la substance reprend l'état solide jusqu'à 175°, température à laquelle elle se décompose. On ne peut dessécher cette substance en la maintenant à l'étuve à 110°-120°, sans qu'il se produise une altération manifestée par une teinte jaune brun. (Perte de poids observée dans une expérience : 16,9 pour 100). D'autre part, la substance ne perd pas trace d'eau en la maintenant plusieurs jours dans le vide à la température ordinaire. En la chauffant dans le vide sec à 100°, jusqu'à constance de poids, on peut lui faire perdre une molécule d'eau qu'elle reprend à froid dans une atmosphère humide.

I. $0^g,4144$ ont perdu dans le vide sec, à 100°, $0^g,0264$ de H^2O
II. $1^g,0488$ » » $0^g,0668$ »

La matière a repris dans une atmosphère humide $0^g,0700$ au bout de 3 jours, $0^g,0710$ au bout de 10 jours.

Calculé pour $C^{13}H^{13}O^3N+H^2O$.	Trouvé.	
6,84	6,80	6,80

C'est sur un échantillon ainsi étudié qu'ont porté les déterminations suivantes :

I. $0^g,2942$ renfermant $0^g,2743$ de matière sèche ont donné, par combustion, $0^g,5834$ de CO^2 et $0^g,1494$ d'eau totale.

II. $0^g,4196$ renfermant $0^g,3913$ de matière sèche ont donné, par combustion, $19^{cm^3},4$ de N à 15° et sous 755^{mm}.

	Calculé pour $C^{13}H^{13}O^5N$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C.....	59,32	59,45	"
H.....	4,94	5,24	"
N.....	5,32	"	5,74

III. $0^g,3570$ de substance séchée à l'air ont donné, par combustion, $16^{cm^3},5$ de N à 21°,4 et sous 766^{mm}.

Calculé pour $C^{13}H^{13}O^5N+H^2O$.	Trouvé.
4,98	5,27

Analyse du sel ammoniacal.

Substances.	Produits de combustion.
I. $0^g,2332$.....	$0^g,4719$ de CO^2 et $0^g,1288$ de H^2O
II. $0^g,2622$.....	$23^{cm^3},8$ de N à 21°,3 et sous 754^{mm}

	Calculé pour $C^{13}H^{12}NO^5(NH^4)$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C.....	55,7	55,2	"
H.....	5,71	6,13	"
N.....	10,00	"	10,18

Analyse de la combinaison cuprique. — Cette combinaison a été préparée de la manière suivante : on dissout 3^g de la combinaison ammoniacale précédente dans 250^{cm^3} d'eau; la solution est ainsi à peu près saturée; il faut même chauffer légèrement pour compléter la dissolution. On y ajoute une solution, dans l'eau acidulée par l'acide acétique, d'acétate de cuivre (5^g pour 500 d'eau). Il se produit un précipité; on porte quelques minutes à l'ébullition et on laisse refroidir. Le lendemain, on filtre et on lave; les eaux de lavage ne donnent aucune coloration avec les réactifs sensibles du cuivre (ammoniaque, ferrocyanure de potassium). La combinaison cuprique est donc insoluble dans l'eau froide; on l'abandonne à l'air sur plaque poreuse. C'est un échantillon ainsi préparé

qui a été analysé après plusieurs mois de séjour à l'air; il s'est montré hydraté, mais ne renferme pas d'acide acétique de cristallisation; l'eau ne peut être éliminée complètement par une chauffe prolongée à l'étuve à 130°.

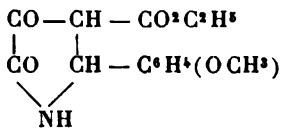
I. 0ᵍ,3014 de matière ont perdu, à 120°-130°, 0ᵍ,0291 qu'ils ont repris à froid.

II. 1ᵍ,0331 de matière hydratée ont donné, par calcination, 0ᵍ,125 de CuO.

III. 0ᵍ,2584 de matière hydratée ont donné, par combustion, 0ᵍ,4438 de CO^2 et 0ᵍ,1176 de H^2O.

	Calculé pour $(C^{13}H^{12}NO^5)^2Cu, 4H^2O$.	Trouvé. I.	II.	III.
H^2O.....	12,25	10,68	//	//
C.....	47,29	//	//	46,84
H.....	4,85	//	//	5,05
Cu.....	9,64	//	9,68	//

Action de l'aldéhyde anisique sur l'éther oxalacétique en présence d'ammoniaque $C^{14}H^{15}O^5N$.



L'opération est toujours menée de la même manière et le rendement en est excellent. Le sel ammoniacal obtenu directement est un corps blanc, se décomposant à 175°, et qui n'a aucune odeur s'il a été soigneusement lavé. Le dérivé acide s'obtient comme précédemment, par l'action d'un acide (acétique ou chlorhydrique dilué) sur le sel ammoniacal. On essore, on lave à l'eau et l'on fait cristalliser dans l'alcool.

La substance obtenue est blanche, bien cristallisée en petits prismes; elle se décompose aux environs de 160°, donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge; chauffée à 100° avec de l'acide sulfurique glacial, elle lui communique une coloration bleue.

Analyse de la substance séchée à l'étuve.

Substance.	Produits de combustion.
I. $0^g,2799$.....	$0^g,6180$ de CO^2 et $0^g,1363$ de H^2O
II. 0,2812.....	0,6251 » 0,1390 »
III. 0,3321.....	$15^{cm^3},3$ de N à 20° et sous 758^{mm}

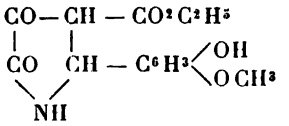
	Calculé pour $C^{14}H^{15}O^5N$.	Trouvé. I.	II.	III.
C.....	60,65	60,22	60,63	//
H.....	5,40	5,41	5,49	//
N.....	5,06	//	//	5,22

Analyse du dérivé ammoniacal $C^{14}H^{14}O^5N(NH^4)$.

$0^g,1391$ donnent, par combustion, $16^{cm^3},1$ de N à 20°,5 et sous 750^{mm}

	Calculé.	Trouvé.
N.....	9,50	9,32

Action de la vanilline sur l'éther oxalacétique en présence d'ammoniaque $C^{14}H^{15}O^6N + 2H^2O$.



Même mode opératoire que précédemment. On dilue l'éther oxalacétique (5^g) dans l'alcool fort (15^g), on fait dissoudre la vanilline ($4^g,3$) et l'on ajoute l'ammoniaque aqueuse pure et concentrée (5^g). La réaction s'effectue sans grand dégagement de chaleur; il se produit une coloration rouge éosine, et peu à peu tout le liquide se prend en une masse que des lavages réitérés à l'alcool débarrassent péniblement d'une légère teinte mauve. Le sel ammoniacal ainsi obtenu est bien cristallisé et se décompose à 175°.

De ce sel on peut passer à l'acide par dissolution dans

l'acide acétique et dilution par l'eau. C'est un corps blanc cristallisé en jolis prismes rhombiques se décomposant à 180°. Cette substance ainsi que son dérivé ammoniacal colorent en rouge le chlorure ferrique alcoolique et communiquent à l'acide sulfurique glacial sa teinte bleue caractéristique.

Analyse de la matière séchée 12 *heures à l'étuve* (100°-110°).

Substance.	Produits de combustion.
I. $0^{g},2436$.....	$0^{g},5108$ de CO^2 et $0^{g},1173$ de H^2O
II. $0^{g},2984$.....	13^{cm^3} de N à 21° et sous 752^{mm}

	Calculé pour $C^{14}H^{15}O^6N$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C.....	57,33	57,18	"
H.....	5,12	5,37	"
N.....	4.77	"	4,87

La substance acide prismatique renferme 2^{mol} d'eau de cristallisation qu'elle abandonne lorsqu'on la chauffe à 100°-110°; la substance déshydratée ne reprend plus d'eau par séjour dans une atmosphère humide.

I. $0^{g},2556$ donnent par combustion $0^{g},4749$ de CO^2 et $0^{g},1380$ de H^2O.

II. $1^{g},1866$ cèdent à 80°-90° dans le vide sec $0^{g},1304$ de H^2O.

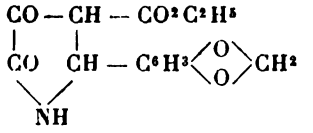
III. $2^{g},0236$ cèdent à 100°-110° à l'étuve $0^{g},2236$ de H^2O.

	Calculé pour $C^{14}H^{15}O^6N+2H^2O$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Trouvé. III.
C.....	51,06	50,67	"	"
H.....	5,78	6,00	"	"
H^2O....	10,94	"	10,99	11,05

Cette substance se dissout dans la potasse aqueuse sans qu'on puisse saisir, par un caractère colorimétrique précis, la neutralité ou la formation du sel alcalin; celui-ci, très soluble dans l'eau, peut cependant être obtenu par

évaporation au bain-marie de sa solution étendue; il cristallise de la solution aqueuse alcoolique en petites aiguilles souvent associées en amas sphériques.

Action du pipéronal sur l'éther oxalacétique en présence d'ammoniaque $C^{14}H^{13}O^6N + H^2O$.



Mode opératoire identique au précédent : le sel ammoniacal obtenu d'abord se décompose à 185°; l'acide correspondant se décompose à 155°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool chaud, colore en rouge le chlorure ferrique alcoolique, et en bleu l'acide sulfurique glacial.

Analyse de la substance acide séchée à 110°.

Substance.	Produits de combustion.
I. $0^g,2269$.....	0,4749 de CO^2 et 0,0940 de H^2O
II. $0^g,2527$.....	0,5293 » 0,1040 »

	Calculé pour $C^{14}H^{12}O^6N$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C.....	57,73	57,09	57,13
H.....	4,46	4,60	4,57

La substance acide obtenue directement et séchée spontanément à l'air sur papier et plaque poreuse n'est pas anhydre; elle renferme 1 mol d'eau de cristallisation qu'elle perd à l'étuve à 110° ou dans le vide sec à 80°-90° et qu'elle reprend par séjour dans une atmosphère humide.

I. $0^g,9300$ ont ainsi perdu, à 80°-90°, $0^g,0598$ de H^2O; la substance déshydratée a repris $0^g,0558$ de H^2O après 24 heures de séjour à l'humidité.

II. $2^g,37$ de la même substance ont exigé $7^{cm^3},45$ de KOH ($\theta = 1,057$) pour être neutralisés en présence de phénolphtaléine.

	Calculé pour $C^{14}H^{13}O^6N + H^2O$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
H^2O.....	6,18	6,40	//
M.....	309	//	301

Sel de potassium. — La solution alcaline obtenue dans l'expérience précédente est évaporée doucement au bain-marie; à une certaine concentration le sel de potassium commence à cristalliser en belles aiguilles bien formées. On filtre, on lave avec un peu d'eau dans laquelle ce sel est relativement peu soluble et l'on sèche sur papier et plaque poreuse. Ce sel est anhydre.

$0^g,5662$ chauffés avec SO^4H^2 ont fourni... $0^g,1491$ de SO^4K^2

	Calculé pour $C^{14}H^{13}O^6NK$.	Trouvé.
K.....	11,85	11,80

Sel de cuivre. — La solution du sel de potassium acidulée par un acide, même par l'acide acétique, régénère la substance acide primitive : il en est de même pour tous les sels alcalins des corps de ce type; au contraire, la substance acide déplace l'acide acétique de l'acétate de cuivre, même en présence d'un excès d'acide acétique concentré et chaud; c'est ainsi qu'on obtient le sel de cuivre très bien cristallisé en petites aiguilles vert jaunâtre, se présentant au microscope sous l'aspect de petits prismes rétablissant la lumière polarisée à l'extinction, d'apparence parfaitement unitaire.

Ces cristaux renferment de l'acide acétique qu'ils cèdent lorsqu'on les chauffe et ont pour composition

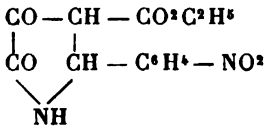
$$[C^{14}H^{12}NO^6]Cu^{\frac{1}{2}} + C^2H^4O^2.$$

I. $0^g,5330$ ont donné, par calcination, $0^g,055$ de CuO.

II. $0^g,2140$ ont donné, par combustion, $0^g,3907$ de CO^2 et $0^g,0834$ de H^2O.

	Calculé pour $C^{14}H^{12}NO^6Cu^{\frac{1}{2}}C^2H^4O^2$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
Cu.....	8,33	8,24	"
C.....	50,28	"	49,79
H.....	4,19	"	4,33

Action de l'aldéhyde métanitrobenzylique sur l'éther oxalacétique en présence d'ammoniaque $C^{13}H^{12}O^6N^2 + H^2O$.



Même mode opératoire. Le sel ammoniacal obtenu tout d'abord se décompose à 166°. Traité par l'acide acétique, il s'y dissout; la solution acétique est précipitée par l'eau. C'est un corps blanc, bien cristallisé, se décomposant à 173°. Il est légèrement soluble dans l'eau, un peu plus que les combinaisons similaires. Le sel d'argent est beaucoup moins altérable que celui obtenu dans le cas de la benzaldéhyde; il est légèrement soluble dans l'eau chaude et peut y cristalliser. Comme les autres substances de ce groupe, l'acide rougit le chlorure ferrique alcoolique et bleuit l'acide sulfurique glacial chauffé à 100°.

Cette substance se présente au microscope comme un mélange de deux espèces de cristaux : des aiguilles et des lamelles parallélogrammes qu'on ne peut séparer par cristallisation fractionnée et qui sont sans doute des stéréoisomères. Ce corps renferme, comme la plupart des combinaisons similaires, 1 mol d'eau de cristallisation.

0g,2841 ont donné par combust. 0g,5213 de CO^2 et 0g,1143 de H^2O

	Calculé pour $C^{13}H^{12}O^6N^2 + H^2O$.	Trouvé.
C.....	50,32	50,04
H.....	4,51	4,47

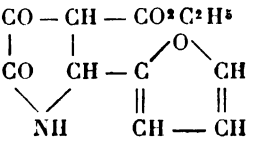
Son *sel de potassium,* obtenu par saturation de l'acide au moyen d'alcali, cristallise après évaporation de l'eau par addition d'alcool. Il renferme 2^{mol} d'eau de cristallisation.

I. $0^g,4363$ calcinés avec SO^4H^2 donnent $0^g,1012$ de SO^4K^2.

II. $1^g,2900$, maintenus à l'étuve, à 110°-120° perdent $0^g,1222$ de H^2O.

	Calculé pour $C^{13}H^{11}O^6N^2K + 2H^2O$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
K.....	10,65	10,39	//
H^2O.....	10,91	//	10,46

Action du furfurol sur l'éther oxalacétique en présence d'ammoniaque $C^{11}H^{11}O^5N$.



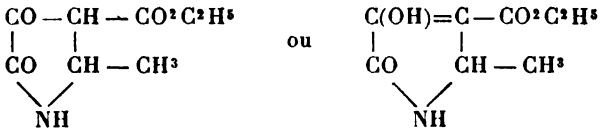
Le mode opératoire est le même que pour les aldéhydes aromatiques; le résultat est également semblable; la coloration du liquide de réaction est plus forte, ce qui est corrélatif de la plus grande aptitude de l'aldéhyde à la résinification. Les corps obtenus, acide et sel ammoniacal, sont blancs, bien cristallisés et possèdent les mêmes propriétés que les dérivés obtenus avec les aldéhydes aromatiques.

Analyse de la substance séchée à l'étuve.

Substance.	Produits de combustion.
I. $0^g,2484$.....	$0^g,5046$ de CO^2 et $0^g,1118$ de H^2O
II. $0^g,3838$.....	$19^{cm^3},7$ de N à 17°,5 et sous 757^{mm}

	Calculé pour $C^{11}H^{11}O^5N$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C.....	55,69	55,41	//
H.....	4,62	5,00	//
N.....	5,88	//	5,88

Action de l'aldéhyde éthylique sur l'éther oxalacétique en présence d'ammoniaque $C^8H^{11}O^4N$.



L'aldéhyde (13^g) dissoute dans l'alcool ordinaire (50^g) est mélangée avec l'éther oxalacétique (50^g) dissous dans l'alcool (50^g) et le tout est projeté dans l'ammoniaque aqueuse (50^g). Faible coloration et précipité immédiat du sel ammoniacal de l'éther oxalacétique. Le lendemain on recueille un dépôt assez abondant (21^g) du sel ammoniacal du produit de condensation. Ce sel est peu soluble dans l'eau chaude; il suinte à 150° et se décompose à 160°. L'acide est obtenu en précipitant par l'acide chlorhydrique en excès. Le dépôt se fait lentement en beaux cristaux; on lave à l'eau, on sèche sur plaque poreuse à l'air ou à l'étuve. *Le corps fond sans décomposition à* 146° *et il est anhydre.*

Analyse et titrages.

I. 0^g,2158 de substance séchée à l'étuve donnent 0^g,4083 de CO^2 et 0^g,1179 de H^2O.

II. 0^g,2518 de substance séchée à l'air (1) donnent 0^g,4710 de CO^2 et 0^g,1393 de H^2O.

III. 3^g,4845 ont neutralisé 21$^{cm^3}$,4 de KOH ($\theta = 0,88$).

IV. 3^g,5595 d'une autre origine en ont exigé 21$^{cm^3}$,65.

	Calculé pour $C^8H^{11}O^4N$.	Trouvé. I.	II.	III.	IV.
C.....	51,89	51,60	51,01	//	//
H.....	5,94	6,07	6,14	//	//
M.....	185	//	//	187	187

(1) Échantillon fondant bien à 146°, cristallisé en lamelles cubiques bien formées.

Remarque. — Les cristaux de la substance acide de premier jet se sont toujours présentés, lorsqu'on les a examinés au microscope, comme des mélanges d'une substance cristallisée sous forme de petites lames quadrangulaires associées à des aiguilles; il est très difficile de séparer ces deux substances par cristallisation. Cependant, en précipitant la solution alcaline très diluée par l'acide acétique, la cristallisation se fait très lentement, les cristaux quadrangulaires sont bien formés et assez grands; d'autre part, les touffes d'aiguilles se produisent isolément et, après dessiccation sur plaque poreuse, on peut procéder à un triage à la pince. Cette opération a conduit aux conclusions suivantes :

Le corps qui se présente sous forme quadrangulaire est celui qui fond à 146° sans décomposition; le corps aciculaire *anhydre comme le premier se décompose à* 132°; il colore en rouge le chlorure ferrique et est isomère du précédent.

$0^g,2633$ séchés à l'étuve ont donné par combustion $0^g,4993$ de CO^2 et $0^g,1417$ de H^2O.

	Calculé.	Trouvé.
C.....	51,89	51,72
H.....	5,94	5,98

Si l'on admet la formule cétonique écrite plus haut; elle suppose l'existence de deux isomères stéréochimiques inactifs dédoublables qui seraient probablement les deux substances séparées comme il vient d'être dit.

Analyse et dosage du dérivé ammoniacal.

$0^g,2385$ donnent par combustion $0^g,4041$ de CO^2 et $0^g,1504$ de H^2O

	Calculé pour $C^8H^{10}O^4N(NH^4)$.	Trouvé.
C.....	47,52	46,20
H.....	6,93	7,00

$4^g,3370$ de substance (soluble dans 100^{cm^3} d'eau) ont

exigé $20^{cm^3},6$ d'acide sulfurique ($\theta = 0,513$) pour produire le virage acide de l'hélianthine.

	Calculé.	Trouvé.
M.....	202	207

On étend à 200^{cm^3} d'eau, on filtre pour séparer l'acide précipité et l'on titre alcalimétriquement en présence de phtaléine pour déterminer approximativement la solubilité de l'acide.

Il a fallu $18^{cm^3},3$ de potasse ($\theta = 0,534$); la solubilité est donc d'environ $0^g,82$ par litre, environ $\frac{1}{1000}$.

Analyse du dérivé cuprique $C^8H^{10}NO^4Cu^{\frac{1}{2}} + H^2O$. — On dissout 3^g de la combinaison ammoniacale précédente dans 300^{cm^3} d'eau tiède et l'on ajoute à cette solution 5^g d'acétate de cuivre dissous dans 500^{cm^3} d'eau. Par refroidissement la liqueur vert foncé ne laisse rien déposer. On évapore au tiers et on laisse refroidir. Le lendemain, il s'est fait un dépôt nettement cristallin; on filtre et on lave. Le sel est légèrement soluble dans l'eau froide et renferme 2^{mol} d'eau de cristallisation qu'il perd difficilement même à 100° dans le vide sec ou à 130°-140° à l'étuve et qu'il reprend intégralement dans une atmosphère humide.

I. $0^g,1664$ chauffés à 100° dans le vide sec jusqu'à poids constant perdent $0^g,0104$ de H^2O.

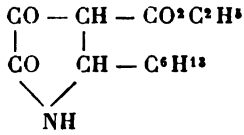
II. $0^g,2656$ chauffés à 140° à l'étuve pendant 32 heures perdent $0^g,0191$ de H^2O.

III. $0^g,7441$ de substance hydratée donnent par calcination $0^g,1269$ de CuO.

IV. $0^g,3227$ de substance hydratée donnent par combustion $0^g,4782$ de CO^2 et $0^g,1490$ de H^2O.

	Calculé pour $C^8H^{10}NO^4Cu^{\frac{1}{2}}H^2O$.	Trouvé. I.	II.	III.	IV.
H^2O.....	8,34	6,66	6,75	//	//
Cu.....	13,60	//	//	13,62	//
C.....	41,06	//	//	//	40,42
H.....	5,13	//	//	//	5,13

Action de l'œnanthol sur l'éther oxalacétique en présence d'ammoniaque



— On opère comme avec les aldéhydes aromatiques : le précipité de sel ammoniacal se forme plus lentement; on le laisse se compléter à froid dans un matras fermé pendant 5 jours. Le composé acide a été obtenu en dissolvant dans l'acide acétique le sel ammoniacal, précipitant par l'eau et lavant soigneusement.

C'est un corps blanc, *anhydre,* cristallisé, fondant à 128° *sans décomposition,* plus bas que la combinaison éthylique et, *a fortiori,* que les combinaisons avec les aldéhydes aromatiques. Il est très peu soluble dans l'eau bouillante; soluble dans l'acétone, l'alcool; il cristallise dans l'alcool aqueux chaud, en lamelles brillantes et légères se présentant au microscope polarisant sous forme de parallélogrammes colorés de teintes très vives; obtenu par précipitation au moyen d'acide acétique de son sel ammoniacal, il apparaît sous deux formes simultanées : des lamelles et des aiguilles, correspondant sans doute aux deux formes stéréoisomériques isolées dans le cas de l'aldéhyde éthylique.

0ᵍ,2425 de substance séchée à l'étuve ont donné 0ᵍ,5455 de CO^2 et 0ᵍ,1830 de H^2O.

	Calculé pour $C^{16}H^{21}NO^4$.	Trouvé.
C..	61,17	61,35
H.....	8,24	8,38

Cette substance est neutre à l'hélianthine et acide à la phénolphtaléine; elle peut être titrée alcalimétriquement en présence de cet indicateur.

I. $0^g,9673$ de substance séchée à l'étuve, mis en suspension dans l'eau alcoolisée, exigent $17^{cm^3},55$ de KOH($\theta = 0,218$) pour produire le virage alcalin.

II. Inversement on revient au virage acide de l'hélianthine en ajoutant 14^{cm^3} de SO^4H^2($\theta = 0,138$).

III. $2^g,5238$ d'un échantillon séché à l'air ont exigé $11^{cm^3},10$ de KOH($\theta = 0,88$).

	Calculé pour $C^{13}H^{21}NO^4$.	Trouvé. I.	II.	III.
M.....	255	253,4	251	258

Le sel ammoniacal est bien cristallisé; il se présente en petites aiguilles associées en houppes donnant de vives couleurs en lumière polarisée; il est un peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool chaud, très peu soluble dans les solvants froids et fond en se décomposant à 146°.

Substance.	Produits de combustion.
I. $0^g,3021$.....	$0^g,6667$ de CO^2 et $0^g,2510$ de H^2O
II. $0^g,2628$.....	$22^{cm^3},5$ de N à 16° et sous 761^{mm}

	Calculé pour $C^{13}H^{20}NO^4(NH^4)$.	Trouvé. I.	II.
C.....	57,35	58,26	"
H.....	8,82	8,94	"
N.....	10,29	"	9,93

Le sel de potassium peut s'obtenir en dissolvant l'acide dans une solution étendue et chaude de carbonate de potassium; par refroidissement le sel de potassium cristallise en petites aiguilles; on peut l'obtenir aussi par neutralisation de l'acide au moyen d'alcali aqueux; il cristallise alors par addition d'alcool en très belles aiguilles longues de plus de 1^{cm}; il est, comme le sel ammoniacal, très peu soluble dans l'eau froide : il est nécessaire d'employer plus de 1^l d'eau pour en dissoudre à froid $1^g,5$; il est beaucoup plus soluble à chaud. Il renferme 1^{mol} d'eau de cristallisation qu'il perd à 110°-120°. Ce sel, comme le

précédent et l'acide lui-même, a toujours la propriété de colorer en rouge le chlorure ferrique.

I. $0^g,3016$ séchés à l'air donnent par calcination avec SO^4H^2 $0^g,0828$ de SO^4K^2.

II. $1^g,4300$ séchés à l'air perdent à l'étuve $0^g,0850$ de H^2O.

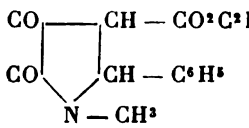
	Calculé pour $C^{13}H^{20}NO^4K + H^2O$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
K.....	12,54	12,30	//
H^2O.....	6,14	//	6,39

Le sel d'argent s'obtient en ajoutant du nitrate d'argent à la solution aqueuse froide très diluée du sel de potassium; il est cristallisé en aiguilles microscopiques blanches inaltérables à la lumière. Il cristallise en aiguilles très nettes par évaporation de sa solution ammoniacale; il paraît renfermer $0^{mol},5$ d'eau de cristallisation; nous avons analysé un échantillon séché à l'air (I) et un échantillon lavé à l'alcool et séché à l'air (II).

I. $0^g,6624$ laissent par calcination $0^g,1919$ de Ag
II. $0^g,6060$ » $0^g,1767$ »

	Calculé pour $C^{13}H^{20}NO^4Ag + \frac{1}{2}H^2O$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
Ag.....	29,11	28,96	29,16

Action de l'éther oxalacétique sur l'aldéhyde benzylique en présence de monométhylamine $C^{14}H^{15}O^4N$



— On prépare une solution alcoolique renfermant 5^g d'éther oxalacétique (1^{mol}) et 3^g d'aldéhyde benzylique (1^{mol}); on y ajoute une solution aqueuse concentrée de méthylamine provenant de l'action de la potasse sur 10^g

du chlorhydrate; il se produit un dégagement de chaleur et un abondant précipité blanc. Celui-ci, qui est le sel de méthylamine de l'éther oxalacétique, se redissout ensuite lentement, plus vite si l'on chauffe. Ultérieurement se dépose lentement et progressivement, avec l'évaporation de l'eau mère, le sel de méthylamine du dérivé qui nous occupe. Le dérivé acide s'obtient en dissolvant dans l'acide acétique et ajoutant de l'eau. L'acide se précipite lentement, on l'essore et on le sèche.

Ce corps est blanc, il cristallise en aiguilles qui se décomposent à 162°; il est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool chaud et beaucoup moins à froid. Il colore en rouge le chlorure ferrique alcoolique.

Analyse du corps séché à l'étuve.

Substance.	Produits de combustion.
I. $0^{g},2100$.....	$0^{g},4935$ de CO^2 et $0^{g},1122$ de H^2O
II. 0,2270.....	0,5328 » 0,1185 »
III. 0,4086.....	$19^{cm^3},3$ d'azote à 20° et sous 755^{mm}

	Calculé pour $C^{14}H^{15}O^4N$.	Trouvé. I.	II.	III.
C.....	64,36	64,10	64,01	//
H.....	5,74	5,92	5,80	//
N.....	5,36	//	//	5,33

Cette substance se comporte au point de vue de sa fonction acide comme le dérivé analogue obtenu avec l'ammoniaque; son action est la même sur les indicateurs.

$1^{g},1822$ mis en suspension dans l'eau alcoolisée exigent $20^{cm^3},95$ de potasse ($\theta = 0,219$) pour faire apparaître la coloration rouge de la phtaléine du phénol.

	Calculé.	Trouvé.
M.....	261	257

D'autre part, il est nécessaire d'ajouter $16^{cm^3},55$ d'acide

sulfurique ($\theta = 0,138$) pour faire apparaître la teinte rose de l'hélianthine.

	Calculé.	Trouvé.
M.....	261	259

L'acide est donc sans action sur l'hélianthine et peut être titré exactement en présence de phtaléine : il se comporte donc comme un acide faible tel que PO^4H^2K ou l'éther oxalacétique lui-même.

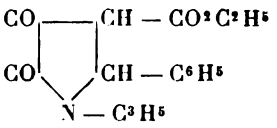
Sel de méthylamine. — Ce corps qu'on obtient directement dans la préparation est un corps blanc qui cristallise en très beaux prismes d'apparence clinorhombique, déliquescents, se décomposant à 155°. Ce sel est très soluble dans l'eau ou l'alcool, un peu moins dans l'éther. Ces caractères de solubilité le différencient nettement du dérivé ammoniacal qui est très peu soluble dans l'eau et encore moins dans l'alcool.

Analyse.

Substance.	Produits de combustion.
I. $0^g,2160$.....	$0^g,4930$ de CO^2 et $0^g,1440$ de H^2O
II. $0^g,2785$.....	$22^{cm^3},1$ d'azote à 17° et $764^{mm},4$

	Calculé pour $C^{14}H^5O^4N.CH^3NH^2$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C.....	61,64	62,25	//
H.....	6,84	6,99	//
N.....	9,59	//	9,22

Action de l'éther oxalacétique sur l'aldéhyde benzylique en présence d'allylamine $C^{16}H^{17}O^4N$



— Nous avons choisi cette amine pour examiner si son caractère de combinaison non saturée produirait une déviation dans le sens de la réaction : il n'en a rien été.

Les choses se passent exactement comme pour l'ammoniaque et la méthylamine.

La condensation se réalise de la même manière : à un mélange alcoolique équimoléculaire d'éther oxalacétique et d'aldéhyde benzylique on ajoute un léger excès d'allylamine (2^{mol}). Le mélange s'échauffe légèrement et brunit. On l'abandonne à lui-même; il ne se produit aucun précipité. On évapore l'alcool au bain-marie et l'on place le liquide sirupeux sous un dessiccateur à acide sulfurique. Il se produit avec une grande lenteur des cristaux formés de prismes allongés du sel d'allylamine. Ce sel et l'eau mère ont alors été dissous dans l'acide acétique et la solution a été étendue d'eau. Il se produit dans ces conditions un dépôt abondant de la substance acide: on l'essore et l'on fait cristalliser dans l'alcool. C'est un corps blanc bien cristallisé en fines aiguilles, par refroidissement de sa solution dans l'alcool bouillant ou dans l'acétone aqueuse chaude. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et se décompose à 146°. Il colore en rouge le chlorure ferrique alcoolique.

Ce produit, séché spontanément à l'air sur papier, est *anhydre,* comme le montrent les données analytiques suivantes :

I. $0^{g},2481$ donnent par combustion $0^{g},6093$ de CO^{2} et $0^{g},1375$ de $H^{2}O$.

II. $0^{g},4091$ donnent par combustion $18^{cm^{3}}$ de N à 17°,5 sous 763^{mm}.

III. $3^{g},901$ exigent $13^{cm^{3}},85$ de KOH ($\theta = 0,984$) pour la neutralisation.

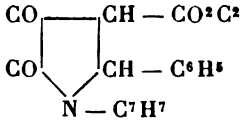
	Calculé pour $C^{16}H^{11}NO^{4}$.	Trouvé. I.	II.	III.
C.....	66,90	66,97	//	//
H.....	5,92	6,16	//	//
N.....	5,08	//	4,88	//
M.....	287	//	//	286

Le sel de potassium, obtenu dans l'opération du titrage

au sein d'environ 100$^{cm^3}$ d'eau, n'y cristallise pas et paraît être très soluble dans l'eau et l'alcool; la solution précipite par les acides en régénérant la substance acide et par les sels métalliques en produisant les dérivés métalliques correspondants.

Le sel d'allylamine intermédiaire cristallise en prismes soyeux se décomposant à 142°, très solubles dans l'alcool.

Action de l'éther oxalacétique sur l'aldéhyde benzylique en présence de benzylamine $C^{20}H^{19}O^4N$



— Cette amine se comporte au point de vue de la réaction actuelle comme l'ammoniaque et les amines envisagées précédemment; la réaction a été effectuée comme dans les autres cas : on mélange les solutions alcooliques d'éther oxalacétique (5^g) et d'aldéhyde benzylique (3^g) et l'on y ajoute la benzylamine (5^g). Il se produit un dégagement de chaleur considérable, suffisant pour porter la masse à l'ébullition; on refroidit par affusions d'eau et l'on abandonne à soi-même. Au bout de quelques jours, il se produit un précipité constitué par des amas de petites aiguilles associées. On essore et l'on fait cristalliser dans l'alcool. C'est un sel de benzylamine. Ce corps est dissous dans l'acide acétique et la solution est précipitée par l'eau. On recueille le dérivé acide correspondant. C'est un corps blanc cristallisé en aiguilles fondant à 190° en se décomposant.

Analyse du corps séché à l'étuve.

0^g,2383 donnent par combustion 0^g,6212 de CO^2 et 0^g,1210 de H^2O

	Calculé pour $C^{20}H^{19}O^4N$.	Trouvé.
C.....	71,21	71,10
H.....	5,63	5,64

Cette substance peut être dosée alcalimétriquement en employant la phtaléine comme indicateur.

$0^g,5351$ de matière mise en suspension dans l'eau alcoolisée ont exigé $7^{cm^3},35$ de KOH($\theta = 0,217$). D'où

	Calculé.	Trouvé.
M.....	337	337

Analyse du sel de benzylamine. — C'est un corps bien cristallisé, assez soluble dans l'alcool, beaucoup moins dans l'éther et fondant à 140°.

$0^g,2377$ ont donné par combustion $0^g,6294$ de CO^2 et $0^g,1422$ de H^2O

	Calculé pour $C^{11}H^{29}O^4N^2$.	Trouvé.
C	72,97	72,22
H.....	6,30	6,65

Action de l'éther oxalacétique sur l'aldhéyde benzylique en présence des amines aromatiques. — Nous avons examiné dans ce qui précède l'action de l'éther oxalacétique sur les aldéhydes en présence d'ammoniaque ou d'amines analogues (amines grasses et benzylamine). Nous indiquons dans ce qui suit ce qui arrive lorsqu'on fait intervenir les amines aromatiques ou plus exactement les amines phénoliques. Le résultat est assez analogue pour l'aniline et la combinaison est du même type que la combinaison acide obtenue à partir de l'ammoniaque, mais, pour ce dernier cas, le dérivé obtenu tout d'abord était un sel ammoniacal, tandis que dans l'autre non seulement on ne recueille pas de sel d'aniline mais on ne peut obtenir celui-ci après coup.

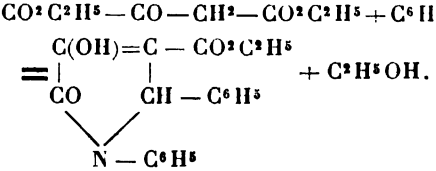
En d'autres termes, les propriétés acides de la combinaison paraissent fortement atténuées dans le cas du dérivé phénylé.

Aniline : premier mode opératoire. — On peut opérer comme dans le cas de l'ammoniaque en dissolvant

l'éther oxalacétique (2^g) et l'aldéhyde benzylique (1^g) dans un excès d'alcool et ajoutant l'aniline (1^g). Il ne se produit aucun précipité. On porte alors au bain-marie pendant quelques heures de façon à évaporer la plus grande partie de l'alcool. Par refroidissement il se forme un précipité jaunâtre qui, après filtration et lavage, est purifié par cristallisation dans l'alcool et le benzène ou l'acide acétique. On peut dans cette préparation remplacer l'alcool comme solvant par le benzène ou l'éther à condition d'ensemencer avec un germe du produit, car il reste volontiers en sursaturation; le composé ainsi obtenu est plus pur.

Deuxième mode opératoire. — Nous avons dans le cas de l'aniline opéré en outre de la façon suivante; nous avons préparé tout d'abord la benzylidène-aniline et nous l'avons fait réagir en solution alcoolique ou éthérée sur l'éther oxalacétique (1^{mol}). Après avoir ajouté un germe, on laisse le mélange à soi-même; au bout de quelques heures on a un précipité abondant d'un dérivé identique à celui obtenu précédemment mais sous un état de pureté bien plus satisfaisant. En outre de cet avantage cette expérience apportait une confirmation sur la nature de la liaison des atomes dans le corps obtenu. Le rendement est très satisfaisant : environ 80 pour 100 du rendement théorique

$$CO^2C^2H^5 - CO - CH^2 - CO^2C^2H^5 + C^6H^5 - CH = N - C^6H^5$$



Le corps obtenu est blanc, bien cristallisé, fondant à 173° sans décomposition, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éther, le benzène et l'alcool froids, plus soluble dans l'alcool chaud, l'acide acétique et les acides

minéraux concentrés. De ces solutions l'eau le précipite sans aucune décomposition. Il colore en rouge le chlorure ferrique alcoolique et en violet brun la solution d'acide chromique dans l'acide sulfurique concentré.

Analyses.

Substance.	Produits de combustion.
I. $0^{g},2652$.....	$0^{g},6938$ de CO^2 et $0^{g},1261$ de H^2O
II. 0,3272.....	0,8501 » 0,1559 »
III. 0,2835.....	0,7373 » 0,1395 »
IV. 0,2431.....	0,6291 » 0,1204 »
V. 0,3142.....	$11^{cm^3},7$ de N à 19° et sous 765^{mm}
VI. 0,5003.....	$18^{cm^3},7$ » 16°,5 » 767^{mm}

Calculé pour $C^{19}H^{11}O^4N^4$.	Trouvé. I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
70,59	71,35	70,86	70,93	70,58	//	//
5,26	5,28	5,29	5,47	5,50	//	//
4,33	//	//	//	//	4,29	4,36

Comme on le voit pour les échantillons obtenus par la première méthode (I, II, III), la pureté est inférieure à celle de l'échantillon (IV) obtenu par la seconde.

Nous devons ajouter que cette substance avait été obtenue, antérieurement à nos recherches et sans que nous en ayons eu connaissance, par MM. Schiff et Bertini (*D. ch. Ges.*, t. XXX, 1897, p. 600).

Ces savants avaient été amenés à faire réagir la benzylidène-aniline sur l'éther oxalacétique pour voir si ce dernier se comportait à cet égard comme l'éther acétylacétique, en donnant un produit d'addition.

Sel de potassium $C^{19}H^{10}O^4NK + 3\frac{1}{2}H^2O$ (1). —

(1) A propos des sels minéraux de la substance qui nous occupe, Schiff et Bertini ont obtenu, par l'action d'une solution alcoolique d'éthylate de sodium, un dérivé monosodique $C^{19}H^{10}NaNO^4$ dont ils se bornent à indiquer le dosage du métal et la possibilité du retour à la substance initiale par acidification; ils signalent également sans autres renseignements qu'ils ont obtenu les combinaisons cuprique et barytique.

Cette substance possède des propriétés acides comme tous les corps du même type, mais ces propriétés sont beaucoup moins prononcées que dans les substances rencontrées précédemment comme nous avons eu déjà l'occasion de le dire. Cette substance reste en suspension dans l'eau alcalinisée sans s'y dissoudre : une goutte de phtaléine n'est pas décolorée. Par contre la substance se dissout dans la potasse alcoolique et la liqueur ne se montre alcaline à la phtaléine que lorsque intervient un excès de potasse, en sorte qu'on peut procéder à un véritable titrage alcalimétrique.

1^{g},0519 dissous dans un grand excès d'alcool exigent 15^{cm^3},15 d'une solution aqueuse titrée de potasse (0^{m},218) pour déterminer la coloration de la phtaléine. A la fin, il est bon d'agiter vivement pour accélérer l'opération.

	Calculé.	Trouvé.
Poids moléculaire.....	323	320

On opère de la même manière quand on veut isoler le sel de potassium ; ensuite on évapore lentement la solution alcoolique et l'on reprend le précipité par l'eau bouillante : par refroidissement le sel de potassium cristallise en cristaux blancs très brillants, *peu solubles dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'alcool* et dans l'eau bouillante, très peu solubles dans les solutions salines des métaux alcalins. Ce sel se comporte donc à cet égard comme les sels des acides gras à poids moléculaire élevé (stéarique, palmitique, etc.).

Ce sel est hydraté et fond alors à 40° dans son eau de cristallisation qu'il perd dans le vide sec à la température ordinaire.

Analyses.

I. 1^{g},1930 perdent dans le vide sec 0^{g},1780 de H^2O
II. 0^{g},6671 traités par HCl donnent 0^{g},1178 de KCl

	Calculé pour $C^{19}H^{16}O^4NK+3\frac{1}{2}H^2O$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
H^2O.....	17,45	17,53	"
K.....	9,19	"	9,20

Ce sel peut être titré acidimétriquement en présence d'hélianthine.

$1^g,2163$ exigent $10^{cm^3},7$ d'acide sulfurique (0,135) pour produire le virage.

	Calculé.	Trouvé.
Poids moléculaire.....	424	420

La substance acide est donc neutre vis-à-vis du méthyl-orange.

Sel de baryum $(C^{19}H^{16}O^4N)^2Ba$. — On obtient ce sel en précipitant la solution hydroalcoolique du sel de potassium par l'eau de baryte ou l'acétate de baryum; le précipité filtré est soigneusement lavé à l'eau chaude et séché par séjour à l'air. C'est un corps blanc, d'apparence cristalline. Il ne subit aucune perte de poids lorsqu'on le maintient à 150° et ne se décompose qu'au delà de 300°. Il est très peu soluble dans l'eau, un peu plus dans l'alcool.

$0^g,5766$ donnent par calcination $0^g,1441$ de CO^2Ba.

	Calculé.	Trouvé.
Ba.....	17,58	17,40

Le sel de calcium s'obtient et se comporte de même.

Sel de cuivre $(C^{19}H^{16}O^4N)^2Cu$. — Pour préparer cette combinaison on dissout dans l'acide acétique fort la substance acide et l'on y ajoute la quantité calculée d'acétate de cuivre également en solution acétique : on additionne d'eau la solution verte ainsi obtenue; il se produit un précipité qu'on redissout en portant le tout à l'ébullition et l'on abandonne au refroidissement lent. Le lendemain on essore et on lave à l'eau le sel cristallisé obtenu.

Il se présente sous forme de jolis cristaux vert gazon assez foncé, insolubles dans l'eau, l'alcool et la plupart des solvants organiques, sauf l'acide acétique et le chloroforme. Il commence à se décomposer vers 180° en prenant une teinte brune. *Il ne renferme ni eau, ni acide acétique de cristallisation* (comparer avec le dérivé provenant de l'action de l'ammoniaque sur l'éther oxalacétique et la benzaldéhyde).

Analyse.

Substance.	Produits de combustion.
I. $0^{g},2515$.....	$0^{g},5906$ de CO^2 et $0^{g},1098$ d'H^2O
II. 0,2109.....	0,4927 » 0,0938 »
III. 0,6286..	$21^{cm^3},4$ d'N à 21° et sous $761^{mm},5$
IV. 0,5431.....	0,0604 de CuO par calcination

	Calculé pour $(C^{19}H^{16}O^4N)^2Cu$.	Trouvé. I.	II.	III.	IV.
C.....	64,44	64,04	63,71	//	//
H.....	4,52	4,85	4,94	//	//
N.....	3,95	//	//	3,86	//
Cu.....	8,99	//	//	//	8,86

Sel d'argent. — On a tenté de préparer ce sel d'argent cristallisé par le même artifice qui avait réussi pour le dérivé argentique de la combinaison de l'éther oxalacétique avec l'aldéhyde benzylique et l'ammoniaque, c'est-à-dire en mélangeant des solutions très diluées du dérivé potassique et de nitrate d'argent; mais son insolubilité est telle que même avec des liqueurs au millième il se formait immédiatement un trouble laiteux d'apparence colloïdale brunissant à la lumière. On a opéré alors comme il suit : on dissout dans un excès d'alcool la combinaison acide (1[g]), on en fait le sel de potassium en neutralisant exactement à la phtaléine et l'on ajoute un excès de nitrate d'argent alcoolique.

Il se fait aussitôt un précipité blanc qu'on essore et

qu'on lave à l'eau rapidement. C'est un corps blanc, s'altérant lentement à la lumière et se décomposant à 140° en donnant un liquide brun : il est insoluble dans l'eau et l'alcool.

Analyse du corps séché à l'étuve à 75°.

Substance.	Produits de combustion.
I. $0^g,2055$.....	$0^g,3941$ de CO^2 et $0^g,0690$ d'H^2O
II. $0^g,3292$.....	$0^g,0836$ d'argent par calcination

	Calculé pour $C^{19}H^{16}O^4NAg$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C.....	53,02	52,30	//
H.....	3,72	4,13	//
Ag.....	25,12	//	25,40

Action sur les bases faibles. — Nous avons vu que lors de sa préparation on isole directement le corps acide et non pas sa combinaison avec l'aniline; nous nous sommes assurés directement que dans les conditions de la réaction initiale il ne s'unit pas à cette base faible.

On dissout à chaud ce corps ($2^g,5$) dans l'alcool et l'on y ajoute l'aniline (1^g). Après avoir maintenu 10 minutes la solution au bain-marie, ou l'abandonne à elle-même. Au bout de quelques heures on recueille un précipité d'aiguilles blanches fondant à 173° et identiques au produit primitif.

$0^g,2349$ donnent par combustion $0^g,6018$ de CO^2 et $0^g,1147$ d'H^2O.

	Calculé.	Trouvé.
C.....	70,59	69,87
H.....	5,26	5,43

Action de la phénylhydrazine. — L'existence d'un carbonyle cétonique a été mise en évidence par la formation d'une hydrazone.

On prend des quantités équimoléculaires de combinai-

son et de phénylhydrazine ; on mélange le tout à un volume égal d'alcool (il faut éviter un excès de ce solvant) et l'on porte au bain-marie jusqu'à dissoudre la substance solide. Le sirop obtenu abandonné à lui-même laisse déposer au bout de quelques jours des cristaux aciculaires associés en touffes mamelonnées dont la masse augmente progressivement. On reprend par l'éther, on lave et l'on sèche sur plaque poreuse.

L'hydrazone obtenue est blanche après cristallisation dans l'alcool et fond à 150°. Schiff et Bertini n'ont pas réussi à obtenir une hydrazone analysable.

Analyse.

Substance.	Produits de combustion.
I. $0^g,1986$.....	$0^g,5267$ de CO^2 et $0^g,1015$ d'H^2O
II. $0^g,2150$.....	22^{cm^3} d'N à 16°,5 et sous 763^{mm}

	Calculé pour $C^{25}H^{23}O^3N^3$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C.....	72,64	72,33	//
H.....	5,57	5,68	//
N.....	10,17	//	10,41

Action de l'éther oxalacétique sur l'éthylidène aniline. — Le corps obtenu séché à 110° a été analysé.

$0^g,2857$ ont donné $0^g,6707$ de CO^2 et $0^g,1659$ de H^2O, d'où

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{15}O^4N$.
C.....	64,08	64,37
H.....	6,45	5,75

Note. — Petite incertitude pour l'eau ; il était resté un peu de SO^4H^2 sur le bouchon du tube absorbant à ponce ; cet SO^4H^2 a dû attirer un peu d'eau. Après l'avoir essuyé, 0,1513, d'où H = 5,87. Le nombre exact est certainement compris entre 5,87 et 6,45.

Action de l'éther oxalacétique sur l'aldéhyde benzylique en présence de paratoluidine. — Nous avons répété sur la paratoluidine les essais faits avec l'aniline en opérant suivant les deux modes signalés à ce propos.

Premier mode. — On mélange l'éther (10^{g}) et l'aldéhyde (6^{g}), et l'on y ajoute une solution alcoolique de la base (6^{g}). On porte au bain-marie pendant quelques heures de façon à évaporer la majeure partie de l'alcool; puis on ajoute un excès d'éther de pétrole et l'on abandonne à soi-même. Le lendemain, la couche inférieure était prise en masse. On la broie, on l'essore et on la fait cristalliser dans l'alcool chaud. Par refroidissement, on obtient un premier dépôt (6^{g}), puis une seconde récolte du même produit tout à fait incolore.

Le corps obtenu est blanc, cristallin, fond à 146° en produisant un liquide jaune verdâtre. Il ne donne avec le chlorure ferrique alcoolique qu'une coloration très faible.

L'analyse conduit à considérer ce corps comme un produit plus complexe que celui qu'on attendait; il semble être un produit de condensation de celui-ci avec une seconde molécule de paratoluidine.

Analyse du corps séché à l'étuve.

Substance.	Produits de combustion.
I. $0^{g},2410$.....	$0^{g},6646$ de CO^{2} et $0^{g},1350$ d'$H^{2}O$
II. $0^{g},2139$.....	$0^{g},5901$ » $0^{g},1200$ »
III. $0^{g},4059$.....	$24^{cm^{3}},1$ d'N à 25° et sous $759^{mm},5$

	Calculé pour $C^{21}H^{26}O^{3}N^{2}$.	Trouvé. I.	II.	III.
C.....	76,06	75,21	75,24	//
H.....	6,10	6,22	6,23	//
N.....	6,57	//	//	6,57

Deuxième mode. — On dissout la paratoluidine (5^{g}) dans l'alcool (10^{g}) et l'on ajoute ensuite à la solution l'aldéhyde benzylique; il se produit avec un vif dégagement

de chaleur la benzylidène paratoluidine. On ajoute alors l'éther oxalacétique (10^{g}). Il ne se produit pas de précipité immédiat, mais il se fait peu à peu une abondante cristallisation. Au bout de quelques heures, on recueille 10^{g} d'un précipité jaunâtre qu'on essore et qu'on fait cristalliser dans l'alcool.

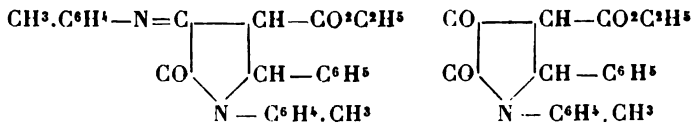
Ce corps est alors blanc; il fond à 161°, colore en rouge le perchlorure de fer alcoolique et se comporte comme le dérivé correspondant de l'aniline. Schiff et Bertini (*loc. cit.*) ont obtenu dans cette réaction un corps fondant à 152°-153° auquel ils attribuent la même composition.

Analyse du corps séché à l'étuve.

0^{g},2350 donnent par combustion 0^{g},6036 de CO^2 et 0^{g},1200 d'H^2O.

	Calculé pour $C^{20}H^{19}O^4N$.	Trouvé.
C.....	71,21	70,63
H.....	5,64	5,67

D'après cela, les deux composés auraient la constitution



Action de l'éther oxalacétique sur l'aldéhyde benzylique sur les autres amines aromatiques. — Nous avons essayé, sans succès, d'obtenir des condensations du même genre avec d'autres bases, telles que la méthylaniline et la diphénylamine, l'orthotoluidine et l'α-naphtylamine.

La nature tertiaire des deux premières rend compte du résultat négatif; il n'en est pas de même des deux autres.

Nous verrons dans un autre Mémoire la manière particulière de se comporter de la β-naphtylamine.

RECHERCHES SUR LES COMPOSÉS URANEUX;

PAR M. A. COLANI.

INTRODUCTION.

L'uranium forme deux principales séries de composés : les sels uraneux et les sels d'uranyle. Dans les sels uraneux ou sels verts l'oxyde d'uranium UO^2 (UO pour $U = 120$) joue le rôle de base vis-à-vis des acides et leur constitution est analogue à celle des autres sels métalliques. Ils sont, en général, très oxydables et se transforment très facilement en sels d'uranyle ou sels jaunes. Dans ces derniers, l'oxyde d'uranium UO^2 fonctionne comme un corps simple qui peut se combiner à l'oxygène, au chlore, au brome, etc., pour donner des produits parfaitement définis et extrêmement stables UO^3 (U^2O^3), UO^2Cl^2 ($U^2O^2Cl^2$), UO^2Br^2 ($U^2O^2Br^2$), etc. ; donc, dans ces sels, l'oxyde UO^3 joue le rôle du protoxyde du radical UO^2, auquel Péligot a donné le nom d'*uranyle*.

L'uranium a été découvert en 1789 par le chimiste allemand Klaproth (1) dans la pechblende. Il fut étudié surtout par Richter, Bucholz, Lecanu et Serbat, Arfwedson, Berzélius et Brande. Mais, jusqu'en 1840, on considérait l'oxyde d'uranium UO^2 comme le métal lui-même qu'on appelait l'*urane* et l'on ne connut que les sels d'uranyle.

(1) Pour la bibliographie de l'uranium, consulter les Ouvrages suivants :

BOLTON, *Index to the literature of uranium* (*Annals of the New-York Lyceum of Nat. Hist.*, t. IX, feb. 1870 et *Smiths Rep.*, 1885, p. 915). — DITTE, *L'uranium et ses composés* (*Encyclopédie Frémy*). — OECHSNER DE CONINCK, *La Chimie de l'uranium*, Masson, 1902. — ID., *Recherches sur le nitrate d'uranium* (Mémoire d'ensemble). Montpellier, G. Firmin et Montane, 1901. — MOISSAN, *Traité de Chimie minérale. L'uranium*, par Aloy, t. IV, p. 849.

Les sels verts avaient été à peine entrevus et l'on s'était complètement trompé sur leur nature.

En 1840, Péligot, en faisant agir le chlore au rouge sur un mélange d'oxyde d'uranium et de charbon, obtint un nouveau chlorure, le chlorure uraneux UCl^4 (UCl^2). Par l'analyse, il démontra que la constitution de ce corps était incompatible avec la notion d'urane corps simple, mais qu'elle s'accordait très bien avec la notion d'urane oxyde d'un métal nouveau, l'uranium. Il prépara peu après ce métal, ainsi que les premiers sels uraneux : chlorure, oxalate, sulfate (1).

C'est de ce travail de Péligot que datent tous les travaux modernes sur l'uranium. Il fut, depuis lors, étudié par un grand nombre de chimistes qui se sont surtout occupés des sels d'uranyle. Enfin, en 1896, H. Becquerel (2) donna une grande importance à l'étude de l'uranium en découvrant la curieuse propriété de ce métal et de ses composés d'émettre des rayons invisibles agissant sur la plaque photographique.

Actuellement, en dehors de la radioactivité de l'uranium, de nombreuses questions touchant ce corps sont encore à résoudre. L'étude de la constitution des sels d'uranyle est tout entière à faire : l'oxyde d'uranium des sels verts est-il identique à l'oxyde d'uranium qui joue dans les sels jaunes le rôle de radical, ou leur état de condensation n'est-il pas différent? On connaît du reste assez mal certains composés d'uranyle, par exemple le sulfure d'uranyle hydraté et ses produits de décomposition (rouge d'urane de Remelé), ainsi que les sels doubles qui en dérivent. Dans la série des composés uraneux peu de chose a été fait et les composés sous-uraneux dérivés du chlorure UCl^3 ont été à peine entrevus.

---

(1) PÉLIGOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. V, 1842, p. 5.
(2) *Comptes rendus*, t. CXXII, 1896, p. 420, 501, etc.

Enfin, de nouvelles recherches sont indispensables, pour montrer les analogies et les différences de l'uranium avec les autres métaux et fixer sa place dans une classification méthodique des corps. En prenant pour poids atomique le nombre 120, il y a analogie de formules entre les principaux composés de l'uranium et ceux du fer et du chrome et, jusqu'aux travaux de Mendéléeff, on plaçait l'uranium à côté de ces deux métaux. Mendéléeff proposa de doubler le poids atomique de l'uranium et d'écrire $U = 240$; c'est ce nombre qui est généralement adopté maintenant. Mendéléeff était guidé dans le choix de ce multiple par de nombreuses analogies avec le molybdène et le tungstène. En outre, les densités de vapeur du chlorure et du bromure uraneux et la chaleur spécifique du métal cadrent bien avec ce nombre. On peut encore rapprocher l'uranium du thorium; tous deux sont radioactifs et les oxydes ThO^2 et UO^2 sont isomorphes (1), ainsi que leurs sulfates (2).

Il m'a semblé que l'étude des sels ternaires uraneux devait forcément précéder celle de la constitution des sels d'uranyle, les sels verts étant beaucoup trop mal connus pour que l'on puisse comparer le protoxyde d'uranium qui entre dans leur composition au radical des sels jaunes. Comme, d'autre part, l'étude des sels binaires uraneux est fort peu avancée, j'ai pris pour sujet de ce travail l'étude des sels binaires et ternaires uraneux. Ce n'est qu'accessoirement que j'ai étudié quelques réactions qui permettent de passer des composés de l'uranyle aux composés uraneux, et des composés uraneux aux composés sous-uraneux.

En dehors de l'oxyde, les composés binaires de l'ura-

---

(1) HILLEBRAND, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, t. III, p. 249.

(2) HILLEBRAND et MELVILLE, *Americ. chem. J.*, t. XIV, p. 1 — RAMMELSBERG, *Chemische Abhandlungen*, Berlin, 1888, p. 216.

nium dérivant du chlorure UCl^4 connus jusqu'à ce jour sont fort peu nombreux. Le chlorure uraneux a été découvert par Péligot, le bromure et le sulfure par Hermann (1), l'azoture par Uhrlaub (2), le carbure par Moissan (3). Moissan, dans ses importants travaux sur l'uranium métallique (4), a ébauché accessoirement l'étude des autres composés binaires. J'étais beaucoup trop insuffisamment outillé pour continuer le travail de Moissan en préparant les composés binaires à partir de l'uranium pur électrolytique. Aussi les ai-je tous préparés en me servant comme matière première du chlorure uraneux ou, ce qui est plus commode, du chlorure double d'uranium et de sodium de Moissan.

L'étude des sels ternaires uraneux est encore moins avancée. Ils sont en général connus à l'état de précipités amorphes et incristallisables, difficiles à filtrer, à laver et presque impossibles à avoir assez purs pour l'analyse. Après quelques essais infructueux par voie humide, je me suis presque exclusivement servi de la voie sèche qui, quoique d'un emploi parfois très pénible, m'a en général donné des produits bien cristallisés. Et encore, devant l'extrême difficulté du sujet, j'ai dû me borner à l'étude d'une série de sels ternaires : celle des phosphates.

Matière première. — Les seuls composés d'uranium qu'on trouve à peu près purs dans le commerce sont le nitrate et l'acétate d'uranyle. Je me suis toujours servi du nitrate d'uranyle et c'est en partant de lui que j'ai préparé tous mes corps. La principale impureté du produit commercial consiste en nitrates alcalins. On le purifie très facilement par la méthode classique de Péligot : le nitrate est dissous dans l'éther en agitant souvent. Il se

(1) *Ueber einige Uran-Verbindungen*, Thèse, Göttingen, 1861.
(2) *Verbind. einiger Met. m. Stickstoff*, Göttingen, 1859.
(3) *Comptes rendus*, t. CXXII, 1896, p. 274.
(4) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. IX, 1896, p. 264.

forme deux couches : la couche supérieure éthérée renferme du nitrate sensiblement pur; la couche inférieure aqueuse retient toutes les impuretés ainsi qu'un peu d'uranium. On sépare les deux liquides au moyen d'une ampoule à décantation. La couche éthérée distillée abandonne le nitrate d'uranyle pur. Il est essentiel, comme l'indique Moissan, d'ajouter dans le ballon où se fait la distillation une forte quantité d'eau; sans cela, vers la fin de la distillation, une réaction tumultueuse se produit accompagnée de projections de matières et de dégagement de vapeurs nitreuses. Cette réaction est probablement due à l'action de l'alcool que renferme l'éther sur le nitrate d'uranyle. Une fois tout l'éther chassé on évapore le contenu du ballon à cristallisation.

Je me suis rarement servi directement du nitrate d'uranyle. En général j'employais soit l'oxyde vert U^3O^8, soit le protoxyde UO^2, soit le chlorure uraneux UCl^4. Dans ces trois cas le nitrate était chauffé dans une capsule de porcelaine jusqu'à cessation de dégagement de vapeurs nitreuses; le sesquioxyde UO^3 ainsi obtenu était broyé puis calciné au creuset de platine une heure au rouge. On obtient ainsi l'oxyde vert. Ou on employait l'oxyde directement, ou on le transformait soit en protoxyde soit en chlorure comme il sera indiqué plus loin.

Analyse. — Les analyses des composés de l'uranium sont parfois fort pénibles et trop souvent on est forcé de se contenter d'une approximation de 1 pour 100 et même de 2 pour 100. On trouvera plus loin à propos de chaque corps le détail des opérations analytiques. Au cours de ces analyses je me suis toujours efforcé d'avoir des solutions d'uranium ne contenant que des acides minéraux, des sels ammoniacaux, et très peu ou pas de sels alcalins. Dans de telles solutions on peroxydait l'uranium par l'acide azotique à l'ébullition, s'il ne l'était pas déjà, puis on le précipitait par l'ammoniaque. Il faut opérer cette

précipitation à l'ébullition, maintenir quelques instants la liqueur bouillante, laisser reposer, ce qui est assez long, puis filtrer. Il est nécessaire d'employer un papier de bonne qualité, un peu épais et pas trop rapide, car le précipité passe très facilement au travers du filtre. On lave le précipité avec une solution étendue de chlorhydrate d'ammoniaque pour empêcher les eaux de lavage de passer laiteuses. Ce précipité, qui n'est pas un oxyde d'uranium mais un uranate d'ammoniaque, est transformé par calcination en oxyde vert d'uranium et pesé tel quel. Ce procédé ne passe pas pour très exact, mais il donne des résultats en général concordants. On en trouvera du reste plus loin la justification à l'étude des oxydes d'uranium. Si l'on voulait être tout à fait précis il faudrait transformer cet oxyde vert en protoxyde par réduction par l'hydrogène au rouge. Mais cette dernière opération est pénible.

Poids atomique. — Toutes mes analyses ont été calculées avec U = 240, nombre qui était encore admis quand j'ai commencé ces recherches. Le nombre admis à l'heure actuelle (Rapport du Comité international des poids atomiques pour 1907) est U = 238,5; cette différence de 1,5 pour 240 est pratiquement insignifiante.

J'ai adopté le multiple 240. J'ai, pour les principales formules, indiqué entre parenthèses la formule écrite avec $U = 120$. J'ai conservé les anciennes appellations de protoxyde et de sesquioxyde pour les oxydes UO^2 (UO) et UO^3 (U^2O^3) qu'il serait plus correct avec U = 240 d'appeler dioxyde et trioxyde.

Ce travail a été fait au Laboratoire d'Enseignement pratique de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Paris. Il a été entrepris sous l'inspiration de M. le professeur Ditte, dont les savants conseils et les encouragements ne m'ont jamais fait défaut; qu'il me soit permis de lui adresser ici l'expression de ma profonde reconnais-

sance. Qu'il me soit également permis d'adresser mes plus sincères remercîments à M. Ouvrard, directeur du Laboratoire, pour l'extrême bienveillance qu'il m'a toujours témoignée et pour le grand intérêt qu'il a toujours montré pour mes recherches; ainsi qu'à M. Ph. de Clermont, qui fut mon premier maître dans la Chimie, au Laboratoire. M. de Schulten a bien voulu, avec une patience inaltérable, examiner les principaux produits de cette thèse, et c'est à lui que sont dues toutes les déterminations cristallographiques mentionnées dans ce travail; qu'il veuille bien accepter mes plus vifs remercîments.

PREMIÈRE PARTIE.

COMPOSÉS BINAIRES DE L'URANIUM.

CHAPITRE I.

Combinaison de l'uranium avec les métalloïdes de la première famille.

Le fluorure uraneux a été découvert par Bolton (Thèse de l'Université de Gœttingen, 1866). On n'a pu jusqu'ici préparer de cyanure uraneux : toutes les recherches entreprises par Ebelmen, Rammelsberg, Pinner, Sendtner, etc., pour obtenir des combinaisons de l'uranium et de l'acide cyanhydrique, n'ont pas abouti. Le seul corps de ce genre connu a été obtenu par M. Aloy; c'est un cyanure double d'uranyle et de potassium

$$UO^2Cy^2, 2KCy \quad (U^2O^2Cy^2, 2KCy).$$

Dans ce Chapitre, je m'occuperai exclusivement du chlorure, du bromure et de l'iodure uraneux.

CHLORURE ANHYDRE UCl^4 (UCl^2).

Le chlorure uraneux a été découvert par Péligot. C'est un composé fort bien connu et je m'en suis constamment

servi pour la préparation des composés uraneux, surtout des sels binaires. En ayant eu besoin en grandes quantités, j'ai été amené à en rechercher un mode de préparation pratique. Après quelques essais, j'ai appliqué au cas particulier de l'uranium la méthode générale de chloruration de MM. Matignon et Bourion (1) et celle un peu plus simple de Demarçay (2), qui m'ont toutes deux donné de bons résultats.

Procédé de Péligot. — Péligot le prépare en faisant réagir au rouge le chlore sec sur un mélange à parties égales d'un oxyde quelconque d'uranium et de charbon placé dans un tube de verre peu fusible, chauffé par une grille à analyse organique. Le chlorure uraneux se volatilise dans la partie froide du tube. Comme il est très avide d'eau, à la fin de l'opération, il faut étirer et fermer à la lampe l'extrémité du tube ainsi que la portion qui le sépare du charbon, et l'on ne peut le manier qu'en tubes scellés à l'abri de l'humidité et de l'air. En suivant bien les précautions indiquées par Péligot, les résultats sont très bons. Le seul reproche que l'on puisse faire à ce mode de préparation, c'est qu'on ne peut en une seule fois préparer de grandes quantités de chlorure : le mélange d'oxyde et de charbon tient, en effet, beaucoup de place dans le tube de verre, surtout quand on a employé le noir de fumée ou le charbon de sucre, ce que l'on doit toujours faire si l'on veut un produit pur.

Procédé de Moissan. — Moissan a perfectionné le procédé de Péligot en attaquant par le chlore la fonte d'uranium en fragments. Cette préparation revient, du reste, à la précédente, puisque le carbure d'uranium a été obtenu par action du charbon sur l'oxyde vert au four électrique.

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. V, p. 127.
(2) *Comptes rendus*, t. CIV, 1887, p. 111.

Cette méthode permet de préparer facilement de grandes quantités de produit, la fonte d'uranium d'une densité de 11 environ tenant fort peu de place dans les tubes; malheureusement, elle n'est pas à la portée des laboratoires ne possédant pas de four électrique, car la fonte d'uranium ne se trouve dans le commerce qu'à un prix ridiculement élevé.

Procédé au chlorure de soufre. — Au commencement de ces recherches, je préparais le chlorure uraneux par le méthode de Péligot. Dès que MM. Matignon et Bourion eurent publié leur procédé général de préparation des chlorures anhydres à partir des oxydes au moyen du chlorure de soufre et du chlore, j'essayai de l'appliquer à l'uranium. Il m'a donné d'excellents résultats. Aussi vais-je indiquer en détail son mode d'emploi.

Du chlore bien sec passe dans un gros laveur de Cloëz contenant du chlorure de soufre chauffé par un Bunsen à une température voisine de son point d'ébullition. Le chlore, entraînant les vapeurs de chlorure de soufre, passe de là sur l'oxyde vert d'urane contenu dans un tube de verre chauffé sur une grille d'analyse organique. La réaction commence au-dessous du rouge, mais la transformation totale de l'oxyde est difficile, une partie de l'oxyde étant toujours plus ou moins protégée de toute attaque par le chlorure formé. Aussi vaut-il mieux volatiliser le chlorure au fur et à mesure qu'il se forme. Pour cela, il est commode d'étirer le tube à son extrémité et en son milieu; on ne met d'oxyde que dans la partie non comprise entre ces deux étranglements et l'on porte au rouge cette partie de façon que le chlorure se volatilise totalement et aille se condenser entre les deux étranglements. A la fin de l'opération, on les ferme à la lampe. L'oxyde non transformé qui reste dans le tube est souvent cristallisé, probablement par suite de la présence d'une trace d'eau dans le chlore.

Il y a différentes précautions à observer, surtout si l'on veut préparer le chlorure en grand. Dans cette préparation il se forme toujours (de même que dans celles de Péligot et de Moissan) du chlorure UCl^5 qui va se condenser très loin dans le tube froid, surtout à l'extrémité effilée. Il amène en général très rapidement l'obstruction du tube : les vapeurs de chlorure de soufre refoulent alors le chlorure liquide dans l'appareil à chlore sec, et le chlore se dégage par le tube en S du ballon à chlore. De plus, la partie du tube de verre contenant l'oxyde étant fortement chauffée peut venir à se souffler et à se percer par suite de l'augmentation de pression dans tout l'appareil, et la préparation est perdue. Il faut donc surveiller avec le plus grand soin l'extrémité étirée du tube, la déboucher souvent en la chauffant, ou même au besoin en passant dedans un fil de cuivre. On évite en grande partie les soufflures en employant un tube en verre d'Iéna. Malgré cela, il est toujours prudent de placer la partie du tube contenant l'oxyde dans un tube de fer, l'espace annulaire compris entre les deux tubes étant garni avec du carton d'amiante.

Ce mode de préparation est extrêmement commode et permet d'obtenir de grandes quantités de chlorure en une seule opération. Si l'on fait arriver une quantité suffisante de vapeurs de chlorure de soufre sur l'oxyde d'uranium, on n'observe pas la formation de chlorure d'uranyle, formation qui est théoriquement possible.

Pour le chlorure préparé au chlorure de soufre l'analyse donne :

	Trouvé.	Calculé pour UCl^4.
Cl.....	37,2	37,1
U.....	62,9	62,8
	100,1	99,9

Les procédés de préparation du chlorure uraneux de

Péligot, de Moissan et celui au chlorure de soufre nécessitent tous trois la préparation toujours un peu fastidieuse de grandes quantités de chlore sec. J'ai essayé de l'éviter en faisant réagir directement sur l'oxyde d'uranium chauffé au rouge des vapeurs de chlorure de soufre entraînées par un courant de gaz carbonique sec. Dans ce cas, il y a toujours formation d'assez grandes quantités de soufre dont on se débarrasse facilement en chauffant suffisamment tout le tube. L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé pour UCl^4.
Cl.....	36,0	37,1
U.....	63,9	62,8
	99,9	99,9

ce qui indique un mélange de UCl^4 et de UCl^3 en faible quantité.

Pensant arriver à préparer le chlorure UCl^3, j'ai fait passer sur l'oxyde d'uranium des vapeurs de chlorure de soufre entraînant un grand excès de vapeurs de soufre. L'opération m'a semblé marcher d'autant plus difficilement qu'il y avait plus de vapeurs de soufre.

Finalement, le produit avait sensiblement la même composition que plus haut :

	Trouvé.	Calculé pour UCl^4.
Cl.....	35,7	37,1
U.....	63,8	62,8
	99,5	99,9

Procédé au tétrachlorure de carbone. — Si l'on veut éviter la préparation du chlore, il faut avoir recours à la vieille méthode indiquée par Demarçay et, quelque temps après, par Lothar Meyer (1) : action du tétrachlorure de

(1) *Berichte der deut. chem. Gesell.*, t. XX, 1887, p. 681.

carbone sur les oxydes. Dans le cas des oxydes d'uranium, cette réaction ne commence à marcher convenablement qu'à une température voisine du rouge très sombre, et elle n'est alors que difficilement complète. Si l'on veut avoir un produit bien exempt d'oxyde, il faut donc volatiliser le chlorure au fur et à mesure de sa formation, c'est-à-dire opérer vers le rouge. En agissant ainsi, je n'ai pas observé la production des produits charbonneux que signale Demarçay quand on dépasse le rouge sombre. Cette production de produits charbonneux n'a pas non plus été observée par MM. Matignon et Delépine (1) dans la préparation du chlorure de thorium anhydre. Le chlorure uraneux obtenu est très pur comme le montre l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour UCl^4.
Cl.....	37,1	37,1
U.....	62,9	62,8
	100,0	99,9

L'oxyde noir d'uranium qui reste dans le tube est, en général, cristallin. L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé pour UO^2.	Calculé pour U^3O^8.
U.....	86,7	88,2	84,9

C'est donc de l'oxyde noir qui a simplement cristallisé sous l'influence des vapeurs chlorurantes, mais qui n'a pas été encore complètement réduit à l'état de U^2O.

Pratiquement, on opère absolument comme dans la préparation par le chlorure de soufre, mais ici le chlore est remplacé par un courant de gaz carbonique sec et le chlorure de soufre par le tétrachlorure de carbone. Il faut de même veiller soigneusement à ce que le tube ne s'obstrue pas.

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. X, p. 130.

Ce procédé de préparation, pas plus que les précédents, n'évite la formation du chlorure UCl^5. Si l'on tenait à l'éviter complètement, on pourrait faire réagir le tétrachlorure de carbone sur l'oxyde uraneux UO^2, en réduisant au préalable l'oxyde vert U^3O^8 par l'hydrogène. Mais cette dernière opération est un peu pénible et ne compense pas les avantages que l'on peut avoir à l'employer. Le produit ainsi obtenu est du reste très pur :

	Trouvé.	Calculé pour UCl^4.
Cl.....	37,1	37,1
U.....	62,8	62,8
	99,9	99,9

Chlorure double d'uranium et de sodium ou de potassium. — Le chlorure uraneux anhydre étant excessivement avide d'eau ne peut être exposé à l'air et doit toujours être manié en tubes scellés. Moissan a préparé le chlorure double $UCl^4, 2NaCl$ ($UCl^2, NaCl$) qui, n'étant que faiblement déliquescent, est d'un emploi très commode dans bien des cas. Je m'en suis constamment servi au lieu du chlorure uraneux; ce n'est que très exceptionnellement que j'ai employé le chlorure simple. Je me suis aussi souvent servi du chlorure double $UCl^4, 2KCl$ préparé par M. Aloy (1).

Pour préparer ces deux chlorures doubles, on se sert absolument des mêmes procédés que pour préparer le chlorure uraneux et des mêmes appareils. Dans la partie du tube de verre comprise entre les deux étranglements et où se condense le chlorure uraneux, on place la quantité voulue de chlorure alcalin et on la maintient au rouge sombre tant qu'arrivent dedans les vapeurs de chlorure uraneux. Le chlorure alcalin arrête les vapeurs de chlo-

(1) Aloy, *Recherches sur l'uranium et ses composés*. Thèse, Toulouse, 1901. Gauthier-Villars, éditeur.

rure uraneux et il y a fusion de la masse. Après refroidissement du tube, le chlorure double est rapidement concassé et conservé en flacons à l'émeri bien secs. Il y a avantage surtout pour le sel de potassium à employer non la quantité théorique de chlorure alcalin, mais une quantité notablement plus forte, le double par exemple ; on obtient ainsi une masse fondue à peine déliquescente.

Propriétés chimiques du chlorure uraneux anhydre et des chlorures doubles alcalins. — Les propriétés chimiques du chlorure uraneux sont assez bien connues. Au cours de ce travail, j'en étudierai plus particulièrement quelques-unes. Les chlorures doubles alcalins ont très sensiblement les mêmes propriétés et semblent toujours se comporter comme une dissolution du chlorure uraneux dans le chlorure alcalin.

L'acide bromhydrique gazeux transforme le chlorure uraneux en bromure. L'opération marche bien dès la température de fusion du chlorure ; elle est rapide quand on maintient le chlorure un peu au-dessous de sa tempéture de vaporisation. Le bromure obtenu ne renferme que des traces de chlorure :

	Trouvé.	Calculé pour UBr^4.
Br.....	57,5	57,1
Cl.....	traces	»
U.....	42,0	42,8
	99,5	99,9

Avec l'acide iodhydrique gazeux sec, on n'obtient pas d'iodure, à quelque température que l'on opère. On a toujours un produit retenant une forte proportion de chlore :

	Trouvé.	Calculé pour UI^4.
I.....	59,5	67,8
Cl.....	4,7	»
U.....	34,9	32,1
	99,1	99,9

Avec les composés hydrogénés des deuxième et troisième familles des métalloïdes, on a facilement, surtout au rouge, des réactions de double échange avec formation d'un sulfure, séléniure, etc., et dégagement d'acide chlorhydrique. De même, avec les combinaisons binaires de ces mêmes métalloïdes et des métaux comme le potassium, le sodium, le magnésium, l'aluminium, l'étain et l'antimoine, on a, au rouge, formation du chlorure métallique correspondant et des mêmes composés binaires de l'uranium. De toutes ces réactions, celle qui s'effectue le mieux est celle de l'eau sur le chlorure. Déjà, à froid, le chlorure anhydre subit sous l'action de l'eau une véritable décomposition : on a formation d'acide chlorhydrique et d'oxychlorures uraneux décrits par M. Aloy. Au rouge, on a production d'oxyde uraneux et d'acide chlorhydrique.

Le chlorure uraneux, réagissant par voie sèche sur les composés oxygénés, tend presque toujours à donner de l'oxyde uraneux et un chlorure, exerçant ainsi une action chlorurante et réductrice parfois très énergique. Ainsi, les chlorures doubles en excès, chauffés au rouge avec de l'acide tungstique, donnent de l'oxyde uraneux et des composés chlorés volatils du tungstène. Il en est de même avec les arséniates anhydres.

Analyse. — Toutes les analyses de composés halogénés de l'uranium ont été faites d'une manière presque identique à celle indiquée par Péligot dans son Mémoire : le chlorure est pesé dans le tube même où il a été préparé. On le dissout dans l'eau froide. La solution, très étendue, est acidulée franchement par l'acide nitrique et abandonnée quelques heures à elle-même sans chauffer pour peroxyder partiellement l'uranium et empêcher la réduction du nitrate d'argent. Le chlore est alors précipité par le nitrate d'argent; dans la liqueur débarrassée de chlore, on précipite l'excès d'argent par l'acide chlorhy-

drique. On a ainsi une liqueur ne contenant plus que de l'uranium et des acides chlorhydrique et azotique. On y précipite l'uranium par l'ammoniaque.

BROMURE ANHYDRE UBr^4 (UBr^2).

Le bromure anhydre a été préparé pour la première fois par Hermann. Sa méthode est calquée sur celle de Péligot pour préparer le chlorure anhydre : un courant de vapeur de brome passe sur un mélange d'oxyde vert d'uranium et de charbon. Le bromure étant très peu volatil, il faut opérer dans un tube de porcelaine et chauffer fortement. Le grand inconvénient de cette méthode est qu'on risque d'altérer le bromure uraneux, très hygrométrique, en le sortant du tube de porcelaine. Il est préférable d'opérer dans un tube en verre d'Iéna, très peu fusible, que l'on puisse sceller à la fin de l'opération. Cette préparation est toujours très pénible ; aussi me suis-je servi le moins possible de bromure uraneux au cours de ce travail.

J'ai vainement cherché une réaction donnant du bromure uraneux à une température plus basse. J'ai tout d'abord cherché à transformer l'oxyde vert d'uranium en bromure au moyen du bromure de soufre, pensant qu'il agirait vers le rouge sombre, par analogie avec le chlorure de soufre.

Le bromure de soufre, entraîné par un courant de gaz carbonique sec, est sans action sur l'oxyde à température de ramollissement du verre d'Iéna. En opérant dans un tube de porcelaine chauffé au four Mermet, il réagit assez énergiquement, mais je n'ai pas analysé le produit formé. Le bromure de soufre, entraîné par un mélange de vapeurs de brome et d'acide carbonique, agit à plus basse température. Mais dans un tube de verre la réaction est difficilement complète, et il faut volatiliser le bromure au fur

et à mesure de sa formation. Le bromure analysé est mélangé de sous-bromure UBr^3, comme le montre l'analyse suivante :

	Trouvé.	Calculé pour UBr^4.	Calculé pour UBr^3.
Br.....	52,8	57,1	50,0
U.....	46,3	42,8	50,0
	99,1	99,9	100,0

Il faut un très fort excès de vapeurs de brome pour avoir le bromure UBr^4.

J'ai alors essayé l'emploi de l'oxybromure de carbone, ou plus simplement d'un mélange d'oxyde de carbone et de vapeurs de brome. La réaction a été sensiblement nulle.

M. Aloy, qui a préparé les bromures doubles d'uranium et des métaux alcalins et alcalino-terreux, signale qu'on ne peut préparer le bromure d'uranium en attaquant le carbure d'uranium par le brome entraîné par un courant de gaz carbonique, ce gaz étant décomposé par le carbure. L'opération marche bien vers le rouge sombre en remplaçant l'anhydride carbonique par l'hydrogène sec. Malheureusement, le bromure est toujours souillé de graphite et de carbone du carbure; il faut le sublimer pour l'avoir pur, et c'est précisément l'opération que l'on cherche à éviter.

En somme, le bromure uraneux est toujours d'une préparation pénible et la seule méthode pratique pour le préparer est celle d'Hermann, qui l'a découvert.

Les propriétés chimiques du bromure uraneux sont sensiblement les mêmes que celles du chlorure.

IODURE ANHYDRE.

Moissan signale la formation d'iodure d'uranium, sans en donner l'analyse, par l'action à haute température des

vapeurs d'iode ou d'acide iodhydrique sur l'uranium pur ou plus ou moins carburé. Ce produit est, d'après Moissan, très peu volatil. On a vu que j'ai vainement essaye de reproduire cet iodure par l'action de l'acide iodhydrique sec sur le chlorure uraneux. Quand on fait cette opération, on voit le produit devenir de moins en moins volatil; mais il retient toujours de notables quantités de chlore. Si l'on a employé de l'acide iodhydrique bien sec, le produit est intégralement soluble dans l'eau; dans le cas contraire, il est toujours souillé d'oxyde.

CHAPITRE II.

Combinaisons de l'uranium avec les métalloïdes de la seconde famille.

OXYDE URANEUX UO^2 (*UO*).

L'oxyde uraneux fut découvert en 1823 par Arfwedson (1). C'est un corps parfaitement connu et qu'on sait préparer de bien des manières, à l'état cristallisé ou amorphe.

Je l'ai obtenu à l'état cristallisé par action de la vapeur d'eau sur le chlorure double d'uranium et de sodium : de la vapeur d'eau entraînée par un courant de gaz carbonique sec passe dans un tube de verre sur du chlorure double contenu dans une nacelle de porcelaine; la réaction commence avant la température de fusion du chlorure et se manifeste par un abondant dégagement de gaz chlorhydrique. Un peu au-dessus du rouge sombre, la réaction est très rapide; le chlorure sort peu à peu de la nacelle et chemine en sens contraire du courant de vapeur d'eau en se transformant en oxyde uraneux cristallisé et chlorure de sodium. La masse, reprise par l'eau, abandonne une poudre noire cristallisée; les cristaux les plus

(1) *Ann. Ph. Chem. Pogg.*, t. I, 1824, p. 245.

ténus sont rougeâtres et translucides au microscope. Cette poudre est constituée par de l'oxyde uraneux pur. Analyse :

	Trouvé.	Calculé pour UO^2.
U.....	88,3	88,2

Cette réaction est sans importance au point de vue de la préparation de l'oxyde uraneux cristallisé, car la méthode indiquée par M. Ditte (1) (calcination de l'oxyde vert dans un creuset de platine fermé en présence de traces d'acide fluorhydrique) est autrement simple. Mais elle nous montre clairement que, toutes les fois que l'on chauffera du chlorure uraneux (ou ses chlorures doubles) dans une atmosphère non rigoureusement sèche, on sera exposé à avoir de l'oxyde uraneux.

On sait que l'oxyde UO^2, calciné en présence d'oxygène, donne des oxydes mal déterminés, et dont le plus oxygéné, l'oxyde vert U^3O^8, est le seul dont l'existence chimique soit absolument certaine. De même, si l'on calcine U^3O^8, il perd de l'oxygène et, pour peu qu'on chauffe suffisamment dans un courant de gaz carbonique, on obtient du protoxyde UO^2. Zimmermann (2) a montré qu'il y avait là un véritable phénomène de dissociation. J'ai essayé de mesurer les tensions de dissociation de U^3O^8 aux diverses températures dans le but de vérifier si les oxydes intermédiaires entre UO^2 et U^3O^8 existent réellement, ou s'ils ne sont pas plutôt formés par de l'oxyde vert plus ou moins dissocié.

100^g d'oxyde vert d'uranium, obtenu par calcination au rouge du sesquioxyde d'uranium UO^3 et refroidissement lent dans un courant d'oxygène sec, ont été placés dans une nacelle de porcelaine à l'intérieur d'un appareil

(1) *Comptes rendus*, t. XCI, 1880, p. 115.
(2) *Ann. Chem. Pharm. Liebig*, t. CCXXXII, 1886, p. 283.

à dissociation. Cet appareil était formé d'un gros tube de porcelaine de Berlin, vernissé intérieurement et extérieurement, fermé à un bout. L'autre extrémité du tube était reliée par des masticages à un manomètre et à une pompe à mercure. Une pince thermo-électrique, en rapport avec un galvanomètre du type Le Chatelier, donnait à chaque instant la température à l'intérieur du tube. Le tube de porcelaine, protégé par une enveloppe en terre, était chauffé dans un four Mermet soigneusement protégé par des enveloppes d'amiante contre le rayonnement extérieur. Les équilibres étaient, en général, atteints très lentement. Une fois l'équilibre obtenu, en pompant de l'oxygène, la pression qui avait baissé revenait sensiblement à sa valeur initiale; de même, en renvoyant de l'oxygène sur l'oxyde partiellement dissocié, la pression qui avait augmenté revenait bien à sa valeur primitive. On a donc nettement affaire à un phénomène de dissociation. Les tensions de dissociation mesurées ont été les suivantes :

Température.	Tension de dissociation (en centimètres de mercure).	Température.	Tension de dissociation (en centimètres de mercure).
625°	cm 1,5	965°	cm 16,9
685	2,1	990	20,8
745	2,9	1020	20,1
800	6,9	1055	24,8
850	10,8	1090	25,3
880	12,0	1125	28,1
940	15,7	1165	31,5

Si, à une température déterminée, on vient à pomper dans l'appareil à dissociation, non plus de faibles quantités d'oxygène, mais peu à peu tout l'oxygène, on voit d'abord les pressions revenir bien à chaque fois à la valeur initiale, puis elles baissent, pour ne plus se fixer à une valeur déterminée, et l'on arrive ainsi à faire peu à

peu le vide dans l'appareil. A ce moment, la composition de l'oxyde est sensiblement celle du protoxyde. Ceci permettrait donc d'affirmer que, entre les oxydes U^3O^8 et UO^2, il n'existe pas d'oxydes intermédiaires et que, en particulier, l'oxyde U^2O^5 (U^4O^5) ou oxyde noir n'est qu'un mélange de UO^2 et U^3O^8. Le phénomène, malheureusement, manque de netteté aux basses températures et est extrêmement lent. Il faudrait pouvoir opérer à des températures notablement plus élevées, les tensions de dissociation s'établissant, en général, d'autant plus vite que la température est plus haute. Une autre difficulté beaucoup plus grave consiste en ce que la méthode manque de sensibilité, les oxydes U^3O^8, U^2O^5, UO^2 ayant des compositions centésimales en somme très voisines :

	U^3O^8.	U^2O^5.	UO^2.
U.....	84,9	85,7	88,2
O.....	15,0	14,2	11,7
	99,9	99,9	99,9

Si l'étude des tensions de dissociation de l'oxyde U^3O^8 ne m'a pas permis d'affirmer la non-existence des oxydes intermédiaires entre U^3O^8 et UO^2, elle m'a du moins permis de légitimer la méthode d'analyse qui consiste à peser l'uranium à l'état d'oxyde vert : l'uranium, précipité de sa solution à l'état d'uranate d'ammoniaque, est calciné au rouge dans un creuset de platine. La calcination transforme l'uranate d'ammoniaque en oxyde vert. Cette méthode est considérée comme peu précise. En effet, si l'on chauffe trop, l'oxyde vert se dissocie partiellement en perdant de l'oxygène et l'on trouve un chiffre trop faible. La tension de l'oxygène dans l'air étant de 15^{cm} environ, on voit qu'il suffit de calciner l'uranate d'ammoniaque à une température inférieure à 900° pour être certain de ne pas décomposer l'oxyde vert. Pratique-

ment, il suffit de mettre le creuset de platine à quelques centimètres au-dessus du cône bleu intérieur de la flamme du Bunsen et de ne pas chauffer trop longtemps. Si l'on est forcé de chauffer énergiquement l'oxyde, par exemple dans le cas où l'on a précipité l'uranium en présence d'acide sulfurique, il suffit de laisser refroidir le creuset, d'y ajouter quelques gouttes d'acide nitrique, d'évaporer dans le creuset même et de chauffer lentement, un peu au-dessus du rouge sombre. On est certain, dans ces conditions, d'avoir de l'oxyde vert U^3O^8.

Cette dissociation de l'oxyde vert U^3O^8 (U^3O^4) en oxygène et UO^2 (UO) permet de rapprocher l'oxyde vert d'uranium de l'oxyde salin de cobalt Co^3O^4. Celui-ci aussi se dissocie, sous l'action de la chaleur, en O et Co O, mais la dissociation a lieu à température plus basse, les tensions de dissociation étant de 1^{cm} de mercure vers 600° et de 65^{cm} à 900° (travail inédit).

SULFURE URANEUX US^2 (US).

Le sulfure uraneux a été préparé, pour la première fois, par Hermann, qui l'obtenait par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure uraneux, en chauffant modérément. C'était une poudre gris de plomb, amorphe, lentement attaquable, par l'eau, à froid et devenant cristalline par calcination au rouge blanc ou par fusion avec du borax.

J'ai préparé le sulfure cristallisé, comme les autres composés binaires de l'uranium, en partant du chlorure double d'uranium et de sodium de Moissan et en le chauffant dans un courant d'hydrogène sulfuré. Ce chlorure double est, comme il a déjà été dit, infiniment plus maniable que le chlorure uraneux; puis le chlorure uraneux, déjà très volatil au rouge sombre, ne permet de faire des réactions qu'à des températures relativement basses, tandis que le chlorure double n'est pas beaucoup plus volatil

que le chlorure de sodium; il permet donc d'opérer à plus haute température qu'avec le chlorure simple et de chauffer fortement. Le chlorure double était donc chauffé dans un tube de porcelaine, traversé par un courant d'hydrogène sulfuré, au four Mermet et l'on continuait la chauffe tant qu'il se dégageait du gaz chlorhydrique. Cette préparation étant assez difficile à réussir, j'indiquerai en détail le mode opératoire.

On a vu que le chlorure uraneux, sous l'influence de la vapeur d'eau, donne de l'oxyde; on verra d'autre part que le sulfure uraneux est au rouge facilement transformé, par la vapeur d'eau, en oxyde avec formation d'hydrogène, de soufre et d'hydrogène sulfuré. Il faudra donc, dans cette préparation, écarter toute trace de vapeur d'eau. Le tube de porcelaine et la nacelle, où l'on mettra le chlorure double, devront être soigneusement séchés à 100°. Il en sera de même des tubes abducteurs et des bouchons fermant le tube de porcelaine. Ces bouchons devront être en caoutchouc et non en liège. On devra les protéger du rayonnement de l'intérieur du tube par des tampons d'amiante calcinée. Il faudra apporter une attention toute spéciale à la dessiccation du gaz traversant le tube. J'ai dû rapidement renoncer à l'hydrogène sulfuré qu'on arrive trop difficilement à bien dessécher, soit en le faisant passer sur de nombreuses colonnes de chlorure de calcium, soit même en employant le procédé de dessiccation de Moissan par le froid. J'ai alors eu recours à l'hydrogène entraînant des vapeurs de soufre. Ce gaz était séché par son passage dans deux laveurs à acide sulfurique, dans 3^m de tubes à ponce sulfurique et 4^m à ponce phosphorique. Cet hydrogène passait, dans le tube même de porcelaine où se faisait le sulfure, sur une nacelle, faiblement chauffée par rayonnement, pleine de soufre et il entraînait les vapeurs de soufre sur le chlorure double d'uranium et de sodium. Celui-ci a, tout à fait comme

dans l'action de la vapeur d'eau sur lui, une grande tendance à sortir de la nacelle et à cheminer à la rencontre de l'hydrogène sulfuré. Naturellement on ne doit commencer à chauffer que quand le tube est bien privé d'air et, à la fin de l'opération, on doit maintenir le courant d'hydrogène jusqu'à complet refroidissement.

Cette réaction s'opère déjà vers 500° dans un tube de verre, mais elle s'effectue d'autant plus facilement que la température est plus haute et, pour avoir des cristaux de sulfure bien formés, il est bon de porter le chlorure double à la température où il commence à se volatiliser.

Après refroidissement on traite rapidement le contenu de la nacelle par de l'eau froide privée d'air, qui dissout le chlorure de sodium et laisse le sulfure. Il est bon, dans cette opération, d'aller vite, car le sulfure est toujours légèrement attaqué par l'eau; l'attaque est lente à froid et n'est vraiment sensible qu'au bout de quelques heures. On lave le sulfure à l'eau, puis à l'alcool, à l'éther et finalement on sèche dans le vide.

On peut encore préparer le sulfure uraneux par fusion du chlorure double avec certains sulfures, tels que ceux de sodium, de magnésium, d'aluminium, d'antimoine, ou avec du protosulfure d'étain. C'est avec ce dernier [déjà indiqué par M. Mourlot (1) pour la préparation du sulfure de magnésium], que la réaction est la plus facile. Si l'on a eu soin d'employer un excès de chlorure double uraneux et de sodium, le sulfure obtenu ne retient que des traces indosables des métaux étrangers. Naturellement il faut effectuer ces fusions dans un courant d'hydrogène absolument sec; il faut que ce courant d'hydrogène soit extrêmement lent, sans cela il pourrait exercer une action réductrice sur le chlorure uraneux et l'on serait exposé à voir le sulfure souillé d'un peu de sous-sulfure U^2S^3 (U^4S^3).

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XVII, 1899, p. 530.

De quelque manière que l'on ait opéré, si l'on ne s'est pas tenu à l'abri de la vapeur d'eau, on obtient des produits plus ou moins sulfurés et dont la composition se rapproche en général de celle du sulfure d'uranyle, décrit par Milbauer (1). L'aspect de ces produits diffère assez peu du sulfure uraneux, mais ils sont presque toujours mieux cristallisés.

Analyse. — Le sulfure uraneux est vivement attaqué par l'acide azotique pur avec formation de soufre, qu'il est ensuite très difficile de dissoudre pour le transformer en acide sulfurique. D'autre part, avec l'acide azotique pur fumant de densité 1,51, la dissolution du soufre se fait bien, mais l'attaque est trop énergique et l'on risque des pertes. Le brome ou mieux la solution chlorhydrique de brome attaque facilement le sulfure, mais les dernières traces de soufre sont toujours d'une dissolution pénible.

Pour faire ces analyses commodément j'ai dû me résoudre à attaquer le sulfure uraneux en tube scellé par l'acide azotique pur fumant, et en opérant absolument comme s'il s'agissait du dosage de soufre dans une matière organique. Le contenu du tube est évaporé à sec; on chasse tout l'acide azotique par deux ou trois évaporations avec de l'acide chlorhydrique; puis on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Dans la liqueur filtrée on se débarrasse du baryum par l'acide sulfurique et l'on précipite enfin l'uranium à l'état d'uranate d'ammoniaque.

	Trouvé.		Calculé pour US^2.
S.....	21,0	21,3	21,1
U.....	78,4	78,5	78,8
	99,4	99,8	99,9

Propriétés physiques. — Le sulfure uraneux cristal-

(1) *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, t. XLII, p. 433.

lisé se présente sous l'aspect d'une poudre dont la couleur varie du noir au gris fer. Elle est douée d'un vif éclat métallique. Les cristaux sont assez grands, mais toujours excessivement minces, n'ayant pas toujours de contours définis. Il est très difficile d'en trouver de mesurables ; ceux que l'on peut trouver présentent les caractères suivants :

« Cristaux quadratiques à éclat métallique, très aplatis suivant $p(001)$; dimensions d'un cristal mesuré : largeur $1^{mm},5$, épaisseur $0^{mm},02$. On observe les faces : $p(001)$, $b^{\frac{1}{2}}(111)$ et $a^{1}(101)$ rare.

» L'axe $c = 0,6152$.

Angles des normales.

	Observé.	Calculé.
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}(111)(\bar{1}11)$.....	55°.10′	55°.18′
$b^{\frac{1}{2}}p\,(111)(001)$.....	*41. 1	»
$b^{\frac{1}{2}}a^{1}(111)(101)$.....	27.28	27.39 »

(De Schulten.)

Propriétés chimiques. — Le sulfure uraneux cristallisé présente très sensiblement les mêmes propriétés chimiques que le sulfure amorphe décrit par Hermann.

Indécomposable par la chaleur et infusible tout au moins vers 1000° à 1100°.

Chauffé, le sulfure uraneux brûle à l'air ; l'expérience est extrêmement belle si l'on vient à le projeter simplement dans une flamme. On a alors production de belles étincelles.

L'acide chlorhydrique étendu l'attaque très lentement ; avec l'acide concentré l'attaque est plus rapide surtout à chaud ; il y a formation de chlorure uraneux et d'hydrogène sulfuré. L'acide azotique, comme il a déjà été dit,

réagit violemment avec formation de nitrate d'uranyle, d'acide sulfurique et de soufre.

L'eau réagit lentement à froid, mais pas instantanément, ce qui permet d'isoler le sulfure cristallisé du chlorure de sodium. Mais l'attaque est pourtant suffisante pour qu'on ne puisse pas sécher dans le vide le sulfure imprégné d'eau ; au bout de quelques heures l'acide sulfurique serait recouvert d'un très léger voile de soufre, provenant de la décomposition de l'hydrogène sulfuré formé.

La vapeur d'eau décompose énergiquement le sulfure uraneux au rouge avec formation d'oxyde uraneux, d'hydrogène sulfuré et de soufre. En chauffant quelques heures du sulfure dans un courant de gaz inerte simplement lavé à l'eau, le sulfure uraneux ne contenait plus que 0,17 pour 100 de soufre.

SÉLÉNIURE URANEUX USe^2 (USe).

Le séléniure uraneux se prépare absolument de la même manière que le sulfure, et il faut observer les mêmes précautions pour avoir un produit pur. La manière la plus simple de le préparer consiste à entraîner par de l'hydrogène bien sec des vapeurs de sélénium sur du chlorure double d'uranium et de sodium. La réaction marche déjà très facilement au rouge sombre. Mais il arrive alors très souvent que le séléniure s'enflamme spontanément quand on fait arriver l'air dans l'exsiccateur à vide qui a servi à le dessécher. D'autre part, si l'on opère à trop haute température et en faisant arriver trop d'hydrogène et pas assez de vapeurs de sélénium sur le chlorure, on obtient non le séléniure mais le sous-séléniure U^2Se^3 (U^4Se^3). Le mieux est donc d'opérer à une température rouge modérée et de faire arriver sur le chlorure un fort excès de vapeurs de sélénium. A la fin

de l'opération, on refroidit le tube assez rapidement en balayant les vapeurs de sélénium par un rapide courant d'hydrogène. Si l'on n'observe pas cette précaution, du sélénium se déposera sur la nacelle contenant le chlorure double et viendra souiller le produit. Dans ce cas, le séléniure, une fois débarrassé du chlorure de sodium et séché, devra être légèrement chauffé au rouge sombre dans de l'hydrogène bien sec; le sélénium en excès se volatilisera.

On peut encore préparer très facilement le séléniure par l'action du séléniure stanneux sur le chlorure double. On opère au rouge, dans un courant d'hydrogène sec, absolument comme on l'a fait pour le sulfure.

Analyse. — On ne peut songer à attaquer le séléniure uraneux par l'acide azotique, car cet acide réagit très violemment et le plus souvent avec inflammation du séléniure et dégagement de vapeurs d'acide sélénieux et de sélénium.

J'ai attaqué le séléniure par le brome : on recouvre le séléniure d'une couche d'eau, puis on verse dessus une solution chlorhydrique de brome et l'on abandonne à une douce chaleur jusqu'à ce que tout soit dissous. On chasse alors le brome en excès en s'aidant au besoin d'un courant de gaz carbonique. Dans la liqueur débarrassée de brome, on précipite le sélénium par l'acide sulfureux et on le recueille sur filtre taré; enfin dans la liqueur filtrée on précipite l'uranium par l'ammoniaque.

	Trouvé.	Calculé.
Se.	39,4	39,6
U.....	59,5	60,3
	98,9	99,9

Propriétés physiques. — Poudre noire cristalline semblable au sulfure, mais de couleur plus noire. Les cristaux sont très réfléchissants, mais aplatis, excessivement

minces et fragiles, et ne présentent jamais de contours définis.

Propriétés chimiques. — Le séléniure uraneux jouit très sensiblement des mêmes propriétés chimiques que le sulfure. Mais il est infiniment plus sensible aux agents d'oxydation, puisqu'il est souvent pyrophorique. Alors qu'on peut conserver quelques jours à l'air le sulfure uraneux sans qu'il s'oxyde trop, il est prudent de garder toujours en tube scellé le séléniure uraneux.

TELLURURE URANEUX.

J'ai essayé de préparer le tellurure uraneux par les méthodes qui m'ont donné le sulfure et le séléniure uraneux. Je n'y suis pas parvenu et les résultats ont toujours été inconstants. En chauffant vers 1000° du chlorure double d'uranium et de sodium dans un courant d'hydrogène sec entraînant de la vapeur de tellure, on obtient de belles paillettes cristallines, toujours en quantité très faible. Leur composition se rapproche de celle d'un sous-tellurure UTe (U^2Te).

	Trouvé.		Calculé pour UTe.
U.....	63,9	64,5	65,5

En opérant à la même température par double échange entre le chlorure double et le tellurure de sodium, même contenant un grand excès de tellure, le corps cristallisé obtenu se rapproche comme composition de U^2Te^3 (U^4Te^3). Ce sont des lamelles cristallines carrées, à éclat métallique. Mais tous ces produits ont rarement une composition constante et je n'ai pas poursuivi cette étude.

CHAPITRE III.

Combinaisons de l'uranium avec les métalloïdes de la troisième famille.

AZOTURE URANEUX U^3Az^4 (U^3Az^2).

Uhrlaub a préparé l'azoture uraneux sous forme d'une poudre noire par l'action du gaz ammoniac sec sur le chlorure uraneux. Dans cette préparation, on peut opérer au rouge et remplacer le chlorure uraneux par du chlorure double d'uranium et de sodium. Il faut avoir soin de dessécher parfaitement le gaz ammoniac par son passage sur de nombreuses colonnes de chaux vive. On obtient, après élimination par l'eau du chlorure de sodium, une poudre noire cristalline, mais dont les cristaux sont peu distincts et mal formés.

L'azoture uraneux est peu soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, plus soluble dans l'acide concentré. Il est facilement oxydable et très soluble dans l'acide azotique.

Analyse. — L'azote a été dosé par la méthode de Dumas en chauffant l'azoture avec de l'oxyde de cuivre en poudre. L'uranium a été dosé sur une autre prise d'essai : l'azoture a été dissous dans l'acide azotique et l'uranium précipité par l'ammoniaque.

	Trouvé.	Calculé pour U^3Az^4.
Az.....	7,0	7,2
U.....	92,4	92,7
	99,4	99,9

PHOSPHURE URANEUX U^3P^4 (U^3P^2).

Pour préparer le phosphure uraneux j'ai d'abord cherché à faire agir, suivant la méthode qui m'avait donné jusqu'ici de bons résultats, l'hydrogène phosphoré sur le

chlorure double d'uranium et de sodium. La réaction se fait fort mal ; à la fin de l'opération on n'obtient que quelques paillettes cristallisées parfois fort minces.

J'ai alors cherché à faire une réaction de double échange entre un phosphure métallique et le chlorure double. Malheureusement, il y a bien peu de phosphures métalliques qui ne soient pas décomposés par la chaleur et, quand on les chauffe avec le chlorure double, le phosphore se volatilise avant que le phosphure ait réagi ; finalement on retrouve dans la nacelle où l'on a effectué l'opération du chlorure double et le métal. Après plusieurs tentatives j'ai employé le phosphure d'aluminium préparé par le procédé de MM. Fonzes Diacon (1) et Matignon (2). Comme dans toutes ces opérations, le chlorure double d'uranium et de sodium en excès et le phosphure d'aluminium sont fondus dans une nacelle placée à l'intérieur d'un tube de porcelaine chauffé au four Mermet. Le tube est traversé par un courant d'hydrogène sec, et pour se mettre à l'abri de toute trace d'humidité on observe les précautions indiquées dans la préparation du sulfure uraneux. On chauffe à la température la plus élevée que peut donner le four et l'on refroidit dans le courant d'hydrogène. Le contenu de la nacelle est traité par l'eau, pour dissoudre le chlorure de sodium et le chlorure double en excès, puis par l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, enfin lavé à l'eau, à l'alcool, à l'éther et séché dans le vide sur l'acide sulfurique. Le phosphure d'aluminium contenant toujours un peu d'alumine, celle-ci se retrouve intégralement dans le phosphure d'uranium ; elle est insoluble dans les acides.

J'ai essayé d'obtenir du phosphure d'uranium fondu par voie aluminothermique en suivant une méthode que

(1) *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1314.
(2) *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1391.

j'ai publiée (1), ignorant que M. Matignon (2) l'avait développée dans ses leçons du Collège de France. La méthode consiste simplement à réduire l'oxyde par l'aluminium en présence d'un métalloïde libre auquel il se combine. Le composé binaire se rassemble en un culot au fond du creuset, tandis que l'alumine fondue se solidifie à la surface. Pour le phosphure d'uranium je n'ai pas obtenu de bons résultats, la chaleur dégagée pendant la réaction étant insuffisante pour fondre la masse comme le montrent les expériences suivantes.

On fait un mélange d'oxyde vert d'uranium et d'aluminium en poudre suivant les proportions indiquées par l'équation

$$3U^3O^8 + 16Al = 8Al^2O^3 + 9U,$$

et l'on y ajoute à peu près deux fois plus de phosphore rouge qu'il n'en faudrait pour produire le composé U^3P^4. Naturellement l'oxyde vert d'uranium, le phosphore rouge et l'aluminium ont été séchés avec le plus grand soin. On tasse la poudre dans un creuset froid qui vient d'être calciné pour en chasser toute l'humidité et l'on enflamme au moyen d'une cartouche de bioxyde de baryum et d'aluminium. La réaction est peu vive et le produit à peine fondu. La réaction ayant été assez lente, presque tout le phosphure d'uranium formé s'est réoxydé. Le phosphure très altéré est intimement mélangé à l'alumine insoluble dans les acides. En ne tenant pas compte de cette alumine, le phosphure a la composition suivante:

P.....	4,7
U.....	86,3
O (par différence)....	9,0
	100,0

(1) *Comptes rendus*, t. CXLI, 1905, p. 33.
(2) *Comptes rendus*, t. CXLI, 1905, p. 190.

Remplaçant l'oxyde vert par un oxyde plus riche en oxygène, par le sesquioxyde et prenant les proportions d'aluminium correspondant à la formule

$$UO^3 + 2Al = Al^2O^3 + U,$$

on a une réaction plus vive et plus rapide. Le contenu du creuset est encore très mal fondu et le phosphure toujours oxydé est intimement mêlé d'aluminium. Si l'on n'en tient pas compte il répond à la composition :

P.....	7,4
U.....	87,4
O (par différence)....	5,2
	100,0

Enfin, on obtient une masse à peu près fondue en enflammant le mélange :

Pyrophosphate d'uranyle....	400[g]
Aluminium en poudre.....	110
Phosphore rouge.....	70

La réaction est vive, accompagnée de nombreuses projections et d'un abondant dégagement de phosphore qui brûle. L'alumine est encore très mal séparée du phosphure. Ce phosphure est toujours oxydé comme le montre l'analyse :

P.....	9,5
U.....	87,5
O (par différence)....	3,0
	100,0

Analyse. — Les analyses des composés contenant de l'uranium et du phosphore sont toujours très pénibles et délicates. La matière est dissoute dans l'acide azotique chaud, puis on évapore pour en chasser la plus grande partie. La liqueur étendue d'eau et bouillante est additionnée d'un fort excès d'acétate d'ammoniaque. Il se pré-

cipite du phosphate d'uranyle qui contient ou tout l'acide phosphorique se trouvant dans la liqueur et une partie de l'uranium, ou tout l'uranium et une partie de l'acide phosphorique. On filtre, on lave le précipité et on le pèse après calcination à l'état de pyrophosphate d'uranyle; ce pyrophosphate entrera dans le calcul de l'analyse et pour le phosphore et pour l'uranium qu'il contient. Si la liqueur filtrée renferme un excès d'uranium, on en est averti par ce qu'une prise d'essai précipite en jaune par l'ammoniaque; on précipite cet uranium soit par l'ammoniaque, soit par le phosphate d'ammoniaque. Si la liqueur filtrée ne précipite pas par l'ammoniaque, elle contient un excès d'acide phosphorique que l'on précipite soit par la mixture magnésienne, soit par l'acétate d'uranyle.

Le phosphate d'uranyle est toujours difficile à filtrer; il est gélatineux et passe très facilement au travers du filtre. On évite assez facilement cet inconvénient en additionnant les liqueurs à filtrer et les eaux de lavage de quelques gouttes de chloroforme.

	Trouvé.	Calculé.
P.....	14,2	14,6
U.....	86,4	85,3
	100,6	99,9

Propriétés physiques. — Préparé par action de l'hydrogène phosphoré sur le chlorure double, le phosphure est cristallisé et présente de nombreuses facettes hexagonales et rectangulaires. Le phosphure obtenu par réaction du phosphure d'aluminium sur le chlorure double est une poudre noire, toujours souillée d'un peu d'alumine, tantôt microcristalline, tantôt presque amorphe.

Propriétés chimiques. — Le phosphure uraneux est lentement oxydable à l'air et se transforme peu à peu en phosphate d'uranyle jaune, mais cette altération met

quelques mois à se produire. Chauffé à l'air il brûle; l'expérience est brillante si l'on projette du phosphure en poudre dans la flamme d'un bec Bunsen.

Le phosphure est lentement attaqué par l'eau, surtout par l'eau aérée.

L'acide chlorhydrique étendu est sans action, l'acide chlorhydrique concentré l'attaque un peu mieux. L'acide azotique concentré et bouillant, et surtout l'eau régale, ainsi que les alcalis fondus le détruisent rapidement.

ARSÉNIURE URANEUX U^3As^4 (U^3As^2).

En faisant réagir l'hydrogène sec, entraînant des vapeurs d'arsenic, sur le chlorure double, on obtient de l'arséniure uraneux cristallisé, mais les rendements sont toujours très faibles.

Les rendements sont plus forts, mais le produit moins beau, en fondant au four Mermet dans un courant d'hydrogène bien sec de l'arséniure de sodium retenant un excès d'arsenic avec du chlorure double uraneux. L'arséniure de sodium a été obtenu en fondant dans un creuset de fer à l'abri du contact de l'air du sodium avec un fort excès d'arsenic.

Comme le phosphure, j'ai essayé de préparer l'arséniure fondu par aluminothermie. On obtient une masse très bien fondue en enflammant le mélange :

Arsenic pur en poudre.....	175[g]
Acide arsénieux.....	100
Sesquioxyde d'uranium.....	400
Aluminium.....	99

tassé fortement dans un creuset brasqué à la magnésie. La réaction est très vive. Elle est accompagnée de nombreuses projections d'arséniure qui brûle avec de belles étincelles. En même temps l'excès d'arsenic brûle à l'air en formant d'abondantes fumées d'acide arsénieux. L'ar-

séniure fondu ainsi n'est jamais bien séparé de l'alumine et il en retient toujours de 5 à 10 pour 100. Si l'on essaie, pour avoir une meilleure séparation de l'alumine, d'augmenter la chaleur dégagée dans la réaction en forçant la dose d'acide arsénieux et d'aluminium, la réaction devient violente et dangereuse.

Analyse. — Pour analyser l'arséniure on l'a dissous dans l'acide azotique concentré, puis on a évaporé à sec pour se débarrasser le plus possible de l'acide libre. On a repris à froid par de l'acide chlorhydrique et de l'eau.

Dans la liqueur l'arsenic a été précipité par l'hydrogène sulfuré et pesé à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. Dans la liqueur débarrassée d'arsenic, on a précipité l'uranium par l'ammoniaque.

	Trouvé.		Calculé pour U^3As^4.
As.....	30,3	29,6	29,4
U.....	69,4	69,9	70,5
	99,7	99,5	99,9

Propriétés physiques. — Préparé par l'action de l'hydrogène arsénié sur le chlorure double, l'arséniure forme des tables carrées et quelquefois hexagonales noires très réfléchissantes. Préparé par l'arséniure de sodium c'est une poudre gris fer microcristalline. Enfin l'arséniure fondu est blanc d'argent.

Propriétés chimiques. — L'arséniure est peu altérable à l'air sec, plus altérable à l'air humide. Projeté dans une flamme il brûle facilement.

L'arséniure d'uranium fondu émet au moindre choc de belles étincelles très volumineuses, dont la température est élevée; elles peuvent en effet enflammer le mélange de gaz d'éclairage et d'air sortant d'un bec Bunsen. Moissan a déjà signalé et M. Chesneau (1) a étudié un phénomène

(1) *Comptes rendus*, t. CXXII, 1896, p. 471.

analogue que présente le carbure d'uranium. Dans les deux cas ces étincelles sont dues à la combustion dans l'air d'une petite quantité du composé binaire de l'uranium.

L'acide azotique dissout facilement l'arséniure d'uranium.

ANTIMONIURE D'URANIUM.

J'ai vainement cherché à obtenir un composé défini d'uranium et d'antimoine. Je n'ai jamais obtenu que des alliages.

Par fusion dans un courant d'hydrogène sec du chlorure double d'uranium et de sodium en excès avec un mélange à équivalents égaux d'aluminium et d'antimoine, on obtient un alliage répondant à la composition centésimale suivante :

	Trouvé.	Calculé pour U^3Sb^4.
Sb.....	57,9	40,0
U.....	42,2	60,0
	99,8	100,0

Il ne contient pas d'aluminium libre ou combiné.

La haute teneur de cet alliage en antimoine tient à ce qu'une partie de l'aluminium est employée à transformer l'excès de chlorure uraneux en sous-chlorure UCl^3. Cet alliage est tantôt en poudre, tantôt en masses spongieuses ayant subi plus ou moins un commencement de fusion.

Chauffé dans un courant d'hydrogène sec au four Leclerc et Forquignon, il perd lentement de l'antimoine, mais on n'arrive pas à la formule U^3Sb^4. La partie non pulvérulente de cet alliage agitée dans un flacon émet de brillantes étincelles comme le carbure et l'arséniure d'uranium.

Par aluminothermie on obtient un alliage très bien séparé de l'alumine en enflammant un mélange de sesquioxyde d'uranium, d'oxyde antimonieux anhydre et d'aluminium en proportions théoriques. La réaction est violente et il convient de n'opérer que sur une centaine de grammes d'oxyde d'uranium. Il y a toujours perte d'antimoine par volatilisation. Finalement le culot métallique blanc d'argent cristallin contient de 2 à 3 pour 100 de scories, de 35 à 37 pour 100 d'antimoine et toujours un peu d'aluminium.

Cette masse métallique donne de belles étincelles sous le choc du marteau. Deux morceaux de cet alliage frappés l'un contre l'autre allument facilement un bec Bunsen, et un peu plus difficilement une lampe à alcool. Cet alliage fait feu sous la lime. Malheureusement il est encore trop fragile pour servir à une application pratique, par exemple comme rallumeur pour lampes de mines.

L'alliage uranium-antimoine est attaquable par l'acide chlorhydrique concentré avec formation d'antimoine pulvérulent. L'acide azotique concentré le dissout avec production d'oxyde antimonique.

Analyse. — L'alliage a été dissous dans l'acide azotique chaud additionné d'acide tartrique. L'antimoine a été précipité dans la solution étendue par l'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée a été évaporée à sec dans une capsule en platine et le résidu calciné pour détruire l'acide tartrique. Le contenu de la capsule a été dissous dans l'acide azotique, et dans la liqueur l'uranium a été précipité par l'ammoniaque.

DEUXIÈME PARTIE.

SELS URANEUX.

CHAPITRE I.

Phosphates simples uraneux.

Les sels ternaires uraneux ont été jusqu'ici fort peu étudiés. On les a presque toujours obtenus par double décomposition entre une solution de chlorure uraneux et une solution du sel alcalin correspondant. Ce sont en général des précipités amorphes très oxydables et souvent décomposables par simples lavages. J'essayai d'abord d'obtenir quelques sels uraneux hydratés en employant la méthode décrite par M. de Schulten (1) : on fait tomber goutte à goutte dans une solution de chlorure uraneux à 1 ou 0,5 pour 100 une solution d'un sel alcalin aussi très étendue; il est bon d'opérer à chaud et en liqueur acide pour éviter la décomposition du chlorure; naturellement on opère dans un courant de gaz carbonique. Même en mettant 15 jours pour effectuer le mélange de 2^l à 3^l de solutions, on n'obtient que des précipités à peine cristallins ou même complètemeut amorphes. J'ai alors essayé la voie sèche qui m'a donné des résultats meilleurs, surtout dans la série des phosphates. J'ai concentré tous mes efforts sur les phosphates et j'ai réussi à en préparer une quinzaine tant simples que doubles.

L'étude des phosphates uraneux n'a jusqu'ici été entreprise que par voie humide par Rammelsberg (2), Chastaing (3), Aloy (4). M. Aloy est le seul qui ait réussi à

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 1444.
(2) RAMMELSBERG, *Chemische Abhandlungen*, p. 276.
(3) *Bull. Soc. chim.*, nouvelle série, t. XXXIV, 1880, p. 20.
(4) Thèse, p. 26.

obtenir un phosphate cristallisé $(PO^4)^2UH^2, 5H^2O$ [$(PO^4)^2U^2H^2, 5H^2O$] et un chlorophosphate $UH^2(PO^4)^2$, UCl^4 (PO^4UH, UCl^2).

Les difficultés que j'ai rencontrées au cours de cette étude des phosphates sont de deux sortes : difficultés de préparation et difficultés d'analyse. Au commencement j'opérais surtout dans des creusets de Rose en platine. Par le couvercle du creuset on fait arriver un courant de gaz carbonique sec, ce qui permet d'opérer des fusions à l'abri du contact de l'air. Malheureusement les phosphates uraneux ainsi que le chlorure exercent au rouge une action destructive intense sur les vases en platine; le platine devient cristallin, puis sous la moindre influence il se gerce ou se fêle, les creusets peuvent même être mis hors d'usage avant la fin de la première opération.

Je n'ai pas tardé à renoncer au platine pour adopter des creusets en or fin qui supportent très bien l'action des phosphates uraneux. Les vases en or ont pourtant de nombreux inconvénients qui les empêcheront toujours de remplacer, dans la partie courante du laboratoire, les vases en platine : d'abord leur grande fusibilité, puis leur malléabilité exagérée qui les fait se déformer très facilement, surtout à chaud. Puis l'or est souvent attaqué et le produit souillé d'un peu d'or pulvérulent; on s'en débarrasse facilement par lévigation.

Enfin dans bien des opérations j'ai dû avoir recours aux vases en porcelaine. Malheureusement eux aussi sont fréquemment attaqués, rongés par les phosphates ou par les fondants. Les produits obtenus sont alors trop souvent mêlés de débris de couverte. On les sépare au moyen des liqueurs lourdes, bromoforme ou mieux tétrabromure d'acétylène (1); les produits uraneux toujours très denses tombent au fond tandis que les débris

(1) L. Bourgeois, *Bull. Soc. Minéralogie*, t. XXI, 1898, p. 268.

de porcelaine surnagent. Parfois les fragments de couverte sont recouverts de phosphates cristallins et tombent eux aussi au fond des liqueurs lourdes. Il faut alors prendre comme liqueur lourde du chlorure de plomb fondu à basse température (1). Bien souvent il faut terminer la purification par un triage à la pince. Malgré toutes ces purifications les phosphates préparés dans la porcelaine sont toujours beaucoup moins purs.

J'ai aussi essayé de me servir de vases en alumine ou en magnésie que l'on trouve assez facilement dans le commerce, ainsi que de creusets soit de graphite soit de carbone pur. Leur emploi n'est pas préférable à celui de la porcelaine; les premiers sont constamment attaqués avec formation de phosphates simples ou doubles; les seconds réduisent l'acide phosphorique avec dégagement de phosphore.

Analyse. — Les procédés de séparation de l'uranium de l'acide phosphorique sont toujours très pénibles et assez peu exacts. J'en ai indiqué un très long à propos de l'analyse du phosphure d'uranium, procédé qui est d'une application très générale. Presque tous les analystes qui se sont occupés de la question ramènent l'uranium à l'état uraneux, puis décomposent le phosphate uraneux formé soit par le carbonate de soude fondu (2), soit par une lessive de potasse (3). Reichardt (4) précipite le sel uranique en solution par du carbonate de soude et redissout le précipité dans un excès de réactif, puis il précipite l'acide phosphorique par la mixture magnésienne; dans la liqueur filtrée il dose l'uranium. Cette méthode est souvent employée, son gros défaut est que parfois le précipité par le

(1) Michel Lévy et Lacroix, *Les minéraux des roches*, p. 112.

(2) Rose, *Traité de Chimie analytique*. Édition française originale, t. II, 1862, p. 727.

(3) Debray, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LXI, 1861, p. 446.

(4) *Bull. Soc. chim.*, nouvelle série, t. XX, p. 347.

carbonate de soude se redissout très mal dans un excès de réactif. Toutes ces méthodes sont peu exactes et l'on comprend les analystes qui dosent l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque et l'uranium par différence (1).

Dans toutes les combinaisons où l'on pouvait supposer que l'uranium n'était pas à l'état uraneux, j'ai séparé l'acide phosphorique de l'uranium par la méthode indiquée à l'analyse du phosphate uraneux. Si la combinaison était insoluble dans les acides, on la fondait d'abord avec un mélange de carbonate et de chlorate de soude et l'on dissolvait le tout dans un acide.

Quand on peut être certain que le sel analysé est un sel uraneux, il est infiniment plus rapide d'attaquer la matière au rouge dans un courant de gaz carbonique sec par du carbonate de soude anhydre. La matière fondue reprise par l'eau donne une solution de phosphate et de carbonate de soude et un résidu solide d'oxyde uraneux. En opérant à l'air libre l'oxyde uraneux s'oxyderait et donnerait de l'uranate de soude soluble dans le carbonate de soude dissous dans l'eau. La méthode ne s'applique pas quand on a à analyser des phosphates doubles alcalino-terreux, les phosphates alcalino-terreux n'étant décomposés que d'une manière très incomplète par le carbonate de soude (2). Il faut alors avoir recours à la précipitation à l'état de phosphate d'uranyle.

Pratiquement 5^{dg} à 7^{dg} de matière en poudre fine sont mêlés intimement avec de dix à vingt fois leur poids de carbonate de soude pur et sec dans un creuset de Rose en platine; par le couvercle du creuset on fait arriver un vif courant de gaz carbonique sec. On chauffe doucement d'abord, puis progressivement au rouge; on maintient

(1) H. GRANDEAU, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. VIII, 1886, p. 224.

(2) ROSE, *loc., cit.*, t. II, p. 716. — DITTE, *Traité élém. d'analyse qualitative*, 2e édit., p. 97.

cette température une heure et on laisse refroidir dans le gaz carbonique. La masse fondue détachée du creuset est reprise par l'eau; on lave le creuset pour lui enlever toute trace de matière, puis on sépare par le filtre le protoxyde d'uranium de la dissolution de phosphate de soude et de carbonate de soude en excès. Une partie du protoxyde d'uranium en poudre impalpable passe très facilement au travers du filtre, aussi faut-il prendre un bon papier, décanter la liqueur claire sur le filtre, laver plusieurs fois par décantation le protoxyde d'uranium avec de l'eau chaude additionnée d'un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, puis passer le protoxyde sur le filtre et le laver avec de l'eau et du chlorhydrate d'ammoniaque.

La liqueur filtrée est acidifiée par l'acide chlorhydrique pour détruire le carbonate de soude en excès; on fait bouillir pour chasser l'acide carbonique; on laisse refroidir. On voit presque toujours se déposer à ce moment, au fond du vase, un peu de protoxyde d'uranium que le filtre avait laissé passer; on le sépare par filtration, opération qui, alors, ne présente plus de difficultés. Dans la liqueur filtrée, on dose l'acide phosphorique par la mixture magnésienne.

Le protoxyde d'uranium resté sur le ou les filtres ne peut être pesé directement, car il retient toujours énergiquement un peu d'alcali, probablement à l'état de combinaison. On l'en débarrasse en le calcinant dans un courant d'hydrogène avec du chlorhydrate d'ammoniaque suivant la méthode habituelle. Il est plus rapide, mais un peu moins précis de le dissoudre dans l'acide azotique et de le précipiter en liqueur étendue par l'ammoniaque en excès; le précipité d'uranate d'ammoniaque n'entraîne ici qu'une trace infime de soude.

On trouvera, au Chapitre II, les indications nécessaires pour doser dans les phosphates doubles uraneux la potasse, la soude, la baryte, la strontiane et la chaux.

MÉTAPHOSPHATE URANEUX $2P^2O^5, UO^2$ (P^2O^5, UO).

Je me suis servi pour préparer ce corps de la méthode d'Hautefeuille et Margottet (1) : fusion de l'oxyde ou du phosphate amorphe avec de l'acide métaphosphorique. Ayant obtenu ce corps bien cristallisé, j'ai été frappé de sa grande ressemblance avec le phosphate $3P^2O^5, UO^3$ ($3P^2O^5, U^2O^3$) décrit par Hautefeuille et Margottet et avec le phosphate $2P^2O^5, UO^3$ ($2P^2O^5, U^2O^3$) décrit par Johnsson (2), tous deux phosphates d'uranyle. J'ai essayé alors de reproduire ces corps et, soit qu'ils n'existent pas en réalité, soit que je n'aie pas su opérer convenablement, je n'ai jamais obtenu, comme on le verra plus loin, que du métaphosphate uraneux. L'étude de l'action de la chaleur sur les phosphates d'uranyle rendra ce résultat un peu moins invraisemblable.

Préparation. — On fond un mélange de 1 partie d'oxyde uraneux et de 4 parties d'acide métaphosphorique dans un creuset de Rose en or, par le couvercle duquel on fait arriver constamment un vif courant de gaz carbonique sec. On chauffe lentement le contenu du creuset jusqu'au rouge et l'on maintient cette température quelque temps. Après refroidissement, qui peut être très rapide, on reprend le contenu du creuset par l'eau; on obtient une solution incolore d'acide métaphosphorique et un résidu d'un beau vert de métaphosphate uraneux toujours souillé d'oxyde inattaqué et parfois d'un peu d'or pulvérulent. On traite la matière par l'acide azotique bouillant qui dissout seulement l'oxyde et l'on sépare l'or par lévigation.

L'opération se passe en deux temps : le protoxyde est attaqué au-dessous du rouge sombre, mais assez diffici-

(1) *Comptes rendus*, t. XCVI, 1883, p. 849.
(2) *Berichte*, t. XXII, 1889, p. 976.

lement, la dissolution se fait bien mieux si l'acide n'est pas complètement déshydraté; si alors on arrête l'opération, on constate que le phosphate uraneux formé est dissous dans l'acide métaphosphorique et ne s'en sépare pas par refroidissement. L'acide repris par l'eau donne une solution verte dans laquelle l'ammoniaque donne un précipité vert de phosphate uraneux. Ce n'est que vers le rouge sombre que le phosphate dissous s'insolubilise dans l'acide métaphosphorique.

On peut, au lieu d'oxyde uraneux, employer l'un quelconque des phosphates uraneux amorphes. Les plus faciles à préparer sont, comme on le verra plus loin, P^2O^5, UO^2 (P^2O^5, $2UO$) et P^2O^5, $2UO^2$ (P^2O^5, $4UO$). L'acide métaphosphorique les transforme tous deux en métaphosphate sans laisser de résidu amorphe.

	Trouvé.			Calculé pour $2P^2O^5$, UO^2.
P^2O^5...	51,4	52,0	51,4	51,0
UO^2....	47,8	48,2	48,9	48,9
	99,2	100,2	100,3	99,9

La meilleure manière de préparer le métaphosphate uraneux consiste, comme on le verra plus loin, dans la calcination au rouge d'un excès d'acide métaphosphorique avec de l'azotate d'uranyle.

Propriétés physiques. — Poudre verte, formée au microscope de tables carrées transparentes.

« Système orthorhombique (1).

» On observe les faces p (001) dominante, g^1 (010) et h^1 (100).

» En lumière polarisée parallèle entre les nicols croisés, l'extinction sur p se fait parallèlement aux arêtes. Les

(1) Cette détermination cristallographique ainsi que les suivantes sont dues à l'extrême obligeance de M. de Schulten.

cristaux sont à deux axes, le plan des axes est perpendiculaire à p. »

Densité à 0°..... 3,9

Le métaphosphate uraneux semble être isomorphe avec le métaphosphate de thorium décrit par M. Troost (¹). On peut, en effet, faire cristalliser ensemble, et en toutes proportions, dans l'acide métaphosphorique fondu, le métaphosphate de thorium et le métaphosphate uraneux; on obtient ainsi une poudre cristalline homogène et non un mélange de cristaux blancs et de cristaux verts.

Propriétés chimiques. Action de la chaleur. — Si l'on chauffe à l'abri de l'air le métaphosphate uraneux à une température voisine de la fusion de la porcelaine, il fond, puis perd lentement de l'anhydride phosphorique. Pour le montrer, du métaphosphate uraneux, contenu dans une nacelle de platine, a été chauffé, dans un tube de porcelaine traversé par un courant de gaz carbonique sec, 5 heures au four Schlœsing; à la fin de l'opération, le tube n'était pas fondu, mais fortement incurvé. Le contenu de la nacelle n'était plus homogène. A la partie inférieure il y avait un verre vert très foncé constitué par du métaphosphate uraneux en partie décomposé, et au-dessus une matière blanche constituée par du pyrophosphate uraneux. Le tube de porcelaine très corrodé, lavé à l'eau distillée, a donné une solution d'acide phosphorique qui a été caractérisé par le molybdate d'ammoniaque.

Analyse du verre vert.

	Trouvé.	Calculé pour $2P^2O^5, UO^2$.
P^2O^5.....	46,4	51,0
UO^2.....	53,1	48,9
	99,5	99,9

(¹) *Comptes rendus*, t. CI, 1885, p. 210.

Analyse de la matière blanche.

	Trouvé.	Calculé pour P^2O^5, UO^2.
P^2O^5.....	35,8	34,2

Action de l'hydrogène. — Si l'on chauffe du métaphosphate uraneux dans un courant d'hydrogène sec, on constate, à la sortie du tube dans lequel se fait cette opération, un dégagement d'hydrogène phosphoré et de phosphore. Si l'on maintient la chauffe pendant quelques heures au four Mermet, on peut enlever au phosphate tout son anhydride phosphorique. La matière brune qui reste dans le tube est formée de protoxyde d'uranium pur; dissoute dans l'acide azotique, elle ne précipite plus par le molybdate d'ammoniaque.

Les autres phosphates uraneux se comportent identiquement de même vis-à-vis de la chaleur et de l'hydrogène.

Action des réactifs. — Le métaphosphate uraneux anhydre ainsi que tous les phosphates uraneux anhydres, tant simples que doubles, sont inaltérables à l'air.

Les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique, même concentrés et bouillants, sont sans action sur le métaphosphate uraneux.

Les lessives alcalines concentrées et chaudes l'attaquent superficiellement en lui donnant une coloration noire; il y a formation de phosphate alcalin et d'oxyde uraneux qui forme enduit protecteur. Les alcalis fondus donnent un phosphate alcalin et de l'uranate amorphe, par suite de la présence de l'oxygène de l'air. Les carbonates alcalins au rouge donnent, à l'abri du contact de l'air, un phosphate et de l'oxyde; en présence de l'air, un phosphate et un uranate. Les alcalis et les carbonates alcalins réagissent de même sur tous les phosphates uraneux. Au rouge, ces réactions sont faciles.

Les chlorures alcalins fondus réagissent d'une manière assez compliquée sur le métaphosphate uraneux. Si l'on opère dans un courant de gaz inerte rigoureusement sec, le chlorure alcalin décompose d'abord le métaphosphate en pyrophosphate et en anhydride phosphorique. L'anhydride phosphorique mis en liberté réagit sur le chlorure alcalin en excès pour donner de l'oxychlorure de phosphore et du phosphate alcalin. Celui-ci réagit à son tour très facilement, surtout si l'on élève la température, sur le pyrophosphate ou sur l'orthophosphate, qui se forme probablement aussi, pour donner un phosphate double.

C'est du moins ainsi qu'il est possible d'interpréter les expériences suivantes :

On a placé 1 partie de métaphosphate uraneux et 5 parties de chlorure de potassium dans une grande nacelle en or placée à l'intérieur d'un tube de porcelaine traversé par un courant de gaz carbonique sec (séché par son passage sur 7^m de tubes à ponce sulfurique et phosphorique). On chauffe très doucement au rouge sombre. A la sortie du tube, on peut constater le dégagement de vapeurs chlorurées et phosphorées. Après refroidissement, le contenu de la nacelle est traité par l'eau bouillante. L'eau dissout le chlorure de potassium et du phosphate de potasse et laisse une poudre blanche mêlée de beaucoup de paillettes d'or. On enlève l'or en agitant longtemps avec du mercure. La poudre blanche, examinée au microscope, est formée de cristaux ayant conservé la forme de ceux du métaphosphate uraneux, mais l'analyse montre qu'on a affaire au pyrophosphate uraneux.

	Trouvé.	Calculé pour $P^2O^5UO^2$.
P^2O^5.....	35,8	34,2
UO^2.....	64,2	65,7
	99,6	99,9

Si l'on recommence la même opération dans une nacelle de porcelaine, en chauffant plus fort, on obtient un mélange de cristaux en général mal formés de pyrophosphate blanc et des cristaux vert foncé beaucoup plus beaux, pratiquement inattaquables dans l'acide azotique bouillant. La quantité de ces cristaux verts semble augmenter avec la température; mais, même en chauffant longtemps et en évaporant presque à sec le chlorure de potassium, on n'arrive jamais à avoir un produit exempt de pyrophosphate. Les cristaux verts sont identiques aux cristaux $3P^2O^5, 4UO^2, K^2O$ ($3P^2O^5, 8UO, K^2O$), dont on trouvera le mode de préparation au Chapitre II.

Avec le chlorure de sodium on observe les mêmes réactions, mais la formation de pyrophosphate uraneux est presque immédiatement suivie de celle du phosphate double $3P^2O^5, 4UO^2, Na^2O$ ($3P^2O^5, 8UO, Na^2O$), de sorte qu'il est impossible d'avoir le pyrophosphate seul; on a un mélange des deux corps. Au rouge vif, en évaporant une grande partie du chlorure de sodium, on obtient seulement le composé $3P^2O^5, 4UO^2, Na^2O$.

	Trouvé.	Calculé pour $3P^2O^5, 4UO^2, Na^2O$.
P^2O^5	27,7	27,0
UO^2	68,4	69,0
Na^2O	»	3,9
	96,1	99,9

Si, au lieu d'employer comme gaz inerte de l'acide carbonique rigoureusement sec, on emploie de l'acide carbonique très chargé de vapeur d'eau, on n'a naturellement pas de dégagement d'oxychlorure de phosphore, mais simplement un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. L'anhydride phosphorique du métaphosphate uraneux lui est progressivement enlevé avec, en présence de l'eau, formation, aux dépens du chlorure alcalin, de phosphate alcalin et de gaz chlorhydrique. Finalement on

n'obtient plus que de l'oxyde uraneux brun noirâtre amorphe mêlé ou non de phosphates doubles riches en alcali.

En employant du gaz carbonique simplement séché par son passage dans deux laveurs à acide sulfurique, les résultats sont intermédiaires entre les deux cas extrêmes : acide carbonique sec et acide carbonique très humide. En général on n'observera plus la formation de pyrophosphate uraneux; on aura encore le phosphate double

$$3P^2O^5, 4UO^2, K^2O \quad (\text{ou } Na^2O)$$

insoluble dans l'acide azotique, mais il sera mêlé d'une grande quantité de phosphate double plus alcalin

$$P^2O^5, UO^2, K^2O,$$

très facilement soluble dans l'acide azotique.

Les chlorures alcalino-terreux donnent lieu à des phénomènes analogues. Avec l'acide carbonique sec on a les phosphates doubles de la forme

$$P^2O^5, UO^2, BaO \quad (P^2O^5, 2UO, BaO).$$

Étude du métaphosphate uranique d'Hautefeuille et Margottet. — Hautefeuille et Margottet, dans leur étude générale sur les métaphosphates, ont décrit un métaphosphate uranique auquel ils ont attribué la formule (sans donner d'analyse) $3P^2O^5, UO^3$ ($3P^2O^5, U^2O^3$). Ce sont de beaux cristaux d'un vert émeraude en tables rectangulaires dérivant d'un prisme orthorhombique; l'examen en lumière polarisée décèle dans tous les cristaux un peu épais l'existence d'éléments maclés formant des bandes rectilignes obliques par rapport au contour rectangulaire. Ce corps est d'autant plus intéressant que c'est, je crois, le seul exemple d'un sel uranique où les trois oxygènes unis à l'uranium jouissent des mêmes propriétés. Je n'ai jamais pu reproduire ce composé et, comme on va le voir, j'ai toujours obtenu du métaphosphate uraneux

Une partie du phosphate d'uranyle bien jaune (sur le-

quel on avait évaporé plusieurs fois de l'acide azotique en faisant suivre chaque évaporation d'une légère calcination) a été fondue avec quatre parties d'acide métaphosphorique dans un creuset d'or. Tout le pyrophosphate s'est dissous en jaune à basse température, puis on a porté le contenu du creuset au rouge. Au-dessus du rouge sombre la masse s'est épaissie en verdissant, de grosses bulles de gaz sont venues crever à la surface du mélange en fusion qui s'est finalement pris en une masse pâteuse d'un beau vert. Le contenu du creuset épuisé par l'eau a laissé une superbe matière vert émeraude insoluble dans les acides même bouillants. En employant le sesquioxyde d'uranyle au lieu du pyrophosphate on arrive identiquement aux mêmes résultats. On obtient encore le même corps en chauffant le sesquioxyde, ou un phosphate d'uranyle ou un sel quelconque d'uranyle à acide volatil avec de l'acide orthophosphorique cristallisé et en portant progressivement au rouge.

Pour analyser ce produit on l'a attaqué au creuset de platine à l'air par du carbonate de soude. Il se forme ainsi un mélange d'uranate de soude et d'oxyde noir. On dissout le contenu du creuset dans l'acide azotique, et dans la liqueur jaune obtenue on dose soit l'acide phosphorique seul par la liqueur molybdique, soit l'acide phosphorique et l'uranium par deux précipitations à l'état de phosphate d'uranyle, comme cela a été indiqué à propos de l'analyse du phosphure.

	Trouvé. Produit obtenu en partant de			Calculé pour	
	UO^3.	$P^2O^5, 2UO^3$.		$2P^2O^5, UO^3$.	$3P^2O^5, UO^3$.
P^2O^5..	51,1	51,6	51,2 (1)	51,0	59,6
UO^3...	48,4	48,2	»	48,9	38,0
	99,5	99,8		99,9	

(1) Produit obtenu en partant de l'acide orthophosphorique.

Le corps analysé est donc bien du métaphosphate uraneux, et non un phosphate uranique.

On ne peut guère faire que quatre hypothèses relativement à la formation de ce phosphate uraneux, alors que tout indiquait qu'on devait obtenir un phosphate uranique : 1° l'or du creuset aurait réagi par ses impuretés, pour réduire le composé uranique; 2° il y aurait eu des traces de matière réductrice dans l'acide phosphorique; 3° les gaz de la flamme du Bunsen auraient opéré la réduction; 4° le composé uranique, primitivement formé en dissolution dans l'acide métaphosphorique, se serait décomposé en oxygène et phosphate uraneux sous l'influence de la chaleur. En examinant successivement ces quatre hypothèses, il semble que la dernière est la seule vraisemblable.

1° Nature de la matière du creuset; en opérant dans un creuset de porcelaine on arrive identiquement au même résultat comme le montre l'analyse suivante :

	Trouvé.	Calculé pour $2P^2O^5, UO^2$.
P^2O^5.....	51,3	51,0
UO^2.....	»	48,6
		99,9

2° Matières réductrices dans l'acide phosphorique; on chauffe progressivement au rouge 1 partie de nitrate d'uranyle avec 3 à 4 parties d'acide orthophosphorique. L'analyse donne :

	Trouvé.	Calculé pour $2P^2O^5, UO^2$.
P^2O^5.....	51,0	51,0
UO^2.....	47,9	48,9
	98,9	99,9

3° Réduction par la flamme du Bunsen; on opère comme

en 2° mais dans un creuset de Rose et en faisant arriver constamment par le couvercle un rapide courant d'oxygène et l'on refroidit très lentement dans ce gaz; on a encore un métaphosphate uraneux.

	Trouvé.		Calculé pour $2P^2O^5, UO^2$.
P^2O^5...	51,6	52,0	51,0
UO^2.....	48,4	48,5	48,9
	100,0	100,5	99,9

4° Décomposition en oxygène et métaphosphate uraneux du métaphosphate uranique qui aurait dû se former. C'est l'hypothèse la plus vraisemblable et je vais tâcher de la justifier : dans toutes ces opérations on voit toujours, au-dessus du rouge sombre, se dégager de la matière en fusion de grosses bulles de gaz; ce gaz est de l'oxygène; si l'on vient à approcher des bulles, au moment où elles crèvent, une allumette, présentant encore quelques points en ignition, on peut la rallumer, bien qu'assez difficilement. Ce dégagement gazeux est tout aussi manifeste si l'on vient à projeter dans l'acide métaphosphorique porté au rouge un phosphate quelconque d'uranyle anhydride : on a presque immédiatement une vive effervescence.

Pour bien mettre en évidence ce dégagement d'oxygène des composés uraniques sous l'influence de l'acide métaphosphorique fondu, j'ai opéré dans le vide en pompant les gaz qui se dégagent. La matière était placée avec l'acide métaphosphorique dans un ballon de porcelaine bien vernissée. Le col du ballon était en communication avec un laveur de Cloëz très allongé qu'on pouvait refroidir par un mélange de neige carbonique et d'acétone pour condenser l'eau formée. Le laveur de Cloëz était relié par un tube en plomb à une trompe à mercure. Tous les joints étaient soigneusement mastiqués au Golaz. On fait le vide, puis on chauffe le ballon au rouge. A un moment donné

il se produit un vif dégagement de gaz. On le pompe et l'on ne s'arrête que quand la trompe fait entendre pendant un long moment un son sec. Le gaz recueilli n'est pas absorbable par la potasse, et est entièrement absorbable, sauf un léger résidu dont on n'a pas tenu compte, par le pyrogallate de potasse. En chauffant dans le ballon de porcelaine du pyrophosphate d'uranyle anhydre on a eu un dégagement d'oxygène égal en poids à 3,9 pour 100. La théorie indique 4,4 pour les deux O uraniques de $P^2O^5, 2[(UO^2)O]$. De même, en employant l'uranate de soude anhydre UO^3Na^2O, on a un dégagement d'oxygène de 4,56 pour 100, la théorie nécessite 4,57.

Il y a donc, sous l'influence de l'acide métaphosphorique fondu au rouge, décomposition des composés uraniques avec perte d'oxygène et formation de composés uraneux. Ce résultat est infiniment moins surprenant si l'on examine l'action de la chaleur sur les phosphates d'uranyle anhydres; plus le phosphate est riche en acide phosphorique plus il perd facilement de l'oxygène. Le phosphate d'uranyle anhydre (calciné faiblement dans un courant d'oxygène sec) est placé dans une nacelle de platine à l'intérieur d'un tube de porcelaine chauffé au four Schlœsing. Dans le tube on fait le vide à la trompe et l'on recueille le gaz dégagé; il n'est pas absorbable par la potasse et est absorbable par le pyrogallate de potasse. Avec le métaphosphate d'uranyle obtenu par calcination du phosphate acide d'uranyle on observe un dégagement d'oxygène presque total.

	Trouvé.	Calculé.
O.....	3,2	3,8

En opérant avec le pyrophosphate ou l'orthophosphate d'uranyle anhydre, il faut chauffer plus fort pour avoir un dégagement gazeux, et le tube de porcelaine est toujours ou fondu ou tout au moins complètement aplati et obstrué avant le complet dégagement d'oxygène.

Étude du métaphosphate de Johnsson. — Johnsson, dans une étude sur les phosphates de Madrell, a préparé un métaphosphate auquel il attribue la formule $2P^2O^5, UO^3$ ($2P^2O^5, U^2O^3$). Il le prépare en ajoutant à de l'acide métaphosphorique fondu du sulfate anhydre d'uranyle tant qu'il s'en dissout; la couleur de la dissolution est jaune; en élevant la température pour chasser complètement l'acide sulfurique la couleur jaune passe au vert et le métaphosphate cristallise assez difficilement. Tables rectangulaires de couleur verte insolubles dans les acides, de poids spécifique 3,818.

D'après ce qui a été dit à propos du sel de Hautefeuille et Margottet, il est bien évident que le phosphate de Johnsson et celui d'Hautefeuille et Magottet sont identiques. L'analyse du produit préparé selon les indications de Johnsson donne :

		Calculé pour	
	Trouvé.	$2P^2O^5, UO^2$.	$2P^2O^5, UO^3$.
P^2O^5.....	52	51,0	49,6
UO^2.....	47,8	48,9	47,5
O.....	»	»	2,7
	99,8	99,9	99,9

J'ai cherché à établir par des réactions chimiques que le phosphate de Johnsson est bien un sel uraneux et non un sel d'uranyle; cela est malheureusement assez difficile à cause de la grande résistance de ce corps aux divers réactifs. Les carbonates alcalins, les chlorures alcalins et alcalino-terreux, l'acide orthophosphorique sont les seuls corps qui exercent sur lui une action bien sensible.

Fondu avec du carbonate de soude sec dans un courant de gaz carbonique, le sel de Johnsson donne de l'oxyde d'uranium et non de l'uranate de soude jaune foncé comme le font les phosphates d'uranyle.

De même, fondu dans un courant de gaz carbonique sec avec des chlorures alcalins ou alcalino-terreux, il donne

des produits cristallisés verts, alors que, si c'était un sel d'uranyle, on aurait vraisemblablement des produits jaunes.

Enfin, chauffé 24 heures en tube scellé vers 175° à 200° avec une solution à 50 pour 100 d'acide orthophosphorique, le vide ayant été fait dans le tube avant de le fermer, le métaphosphate uraneux donne une solution verte; au fond du tube se trouvent des aiguilles vertes très fines et très ténues, sans contour déterminé, toujours mêlées de métaphosphate n'ayant pas réagi. Il est à peu près impossible de séparer la poudre verte de la solution, car cette solution verte additionnée d'eau forme une gelée épaisse; on ne peut donc pas laver cette poudre, et, comme elle n'est jamais très homogène, je n'en ai pas poursuivi l'étude; elle semble à peu près insoluble dans l'acide chlorhydrique, un peu plus soluble dans l'acide azotique bouillant. La solution verte présente tous les caractères d'une solution d'un sel uraneux dans l'acide phosphorique. L'eau, comme on vient de le voir, y produit un précipité tellement gélatineux que tout le liquide ne forme plus qu'une gelée épaisse. Cette gelée est soluble dans l'acide chlorhydrique très concentré; mais, si l'on vient à étendre d'eau cette solution, il y a immédiatement reprécipitation d'un corps gris verdâtre qui présente tous les caractères d'un phosphate uraneux. La solution primitive verte additionnée d'ammoniaque, puis d'eau pour redissoudre le phosphate d'ammoniaque formé, donne un précipité floconneux gris verdâtre insoluble dans le carbonate d'ammoniaque et dans les carbonates alcalins. La potasse ou la soude donnent dans la solution verte un abondant précipité brun qui passe au noir par l'ébullition. Enfin, cette solution verte décolore le permanganate de potasse.

On peut donc affirmer, à la suite de cette étude, que l'acide métaphosphorique donne au-dessus du rouge

sombre avec les composés uraniques du métaphosphate uraneux. Ceci rend peu vraisemblable l'existence des sels décrits par Johnsson et par Hautefeuille et Margottet. Pour pouvoir affirmer la non-existence de ce dernier corps, il faudrait reprendre l'étude complète des métaphosphates d'aluminium, de fer, de chrome, surtout au point de vue cristallographique, puisque, d'après ces savants auteurs, leur phosphate uranique serait isomorphe avec ces trois derniers sels.

PYROPHOSPHATE URANEUX P^2O^5, UO^2 ($P^2O^5, 2UO$).

Préparation du phosphate amorphe. — On peut l'obtenir par calcination du phosphate cristallisé de M. Aloy $(PO^4)^2UH^2, 5H^2O$ dans un courant de gaz carbonique. Malheureusement, la préparation du phosphate hydraté est un peu pénible.

Il est préférable de préparer le phosphate acide d'uranyle $(PO^4)^2UO^2H^4, 3H^2O$, de le dessécher, de le calciner pour obtenir le métaphosphate amorphe et de réduire ce dernier corps. On a vu, à propos de l'étude du phosphate d'Hautefeuille et Margottet, que ce sel est réductible par la chaleur seule, mais c'est une préparation peu pratique. Il est infiniment préférable d'opérer la réduction par l'hydrogène dans un tube de verre chauffé par une grille à gaz. Il faut opérer à basse température, au rouge sombre, et ne pas faire passer trop longtemps le courant d'hydrogène, car il y a très facilement perte d'acide phosphorique à l'état d'hydrogène phosphoré. On obtient ainsi une poudre blanche légèrement rosée ou brune, amorphe, qui constitue le pyrophosphate uraneux :

	Trouvé.	Calculé pour P^2O^5, UO^2.
P^2O^5.....	34,8	34,2
UO^2.....	64,6	65,7
	99,4	99,9

Si l'on faisait passer trop longtemps le courant d'hydrogène au rouge sombre, la poudre, de blanc, passerait au vert avec perte notable d'acide phosphorique entraîné à l'état d'hydrogène phosphoré. Enfin, comme on l'a vu à propos des propriétés chimiques du métaphosphate uraneux, on pourrait, au rouge vif, enlever ainsi tout l'acide phosphorique du phosphate.

Préparation du phosphate cristallisé. — J'ai d'abord essayé de faire cristalliser le pyrophosphate amorphe obtenu par l'une ou l'autre méthode indiquée plus haut en employant les propriétés minéralisatrices bien connues de l'acide chlorhydrique gazeux. Le pyrophosphate amorphe est placé dans une nacelle de platine à l'intérieur d'un tube de porcelaine chauffé au four Schlœsing. Le tube est traversé par un courant de gaz carbonique bien sec, entraînant du gaz chlorhydrique. En opérant à trop basse température, on n'a pas de cristaux; en chauffant plus fort, on obtient une masse blanche cristalline présentant des facettes à contours hexagonaux, mais semblant avoir subi un commencement de fusion. On a bien un pyrophosphate et non un chlorophosphate :

	Trouvé.	Calculé pour P^2O^5, UO^2.
P^2O^5.....	34,9	34,2
UO^2.....	65,6	65,7
	100,5	99,9

En chauffant plus fort vers la température de ramollissement de la porcelaine une partie du pyrophosphate se dépose sur les parois du tube sans être beaucoup mieux cristallisée. Dans la nacelle on trouve alors, au-dessous d'une couche plus ou moins épaisse de pyrophosphate, une matière verte, cristalline et homogène répondant sensiblement à la formule $P^2O^5, 2UO^2$ ($P^2O^5, 4UO$), due à la décomposition du pyrophosphate par la chaleur.

	Trouvé.	Calculé pour $P^2O^5, 2UO^2$.
P^2O^5.....	21,5	20,69
UO^2.....	77,5	79,30
	99,0	99,99

On obtient, plus simplement, des résultats un peu meilleurs, mais non encore satisfaisants au point de vue de la cristallisation, en chauffant comme plus haut, non le pyrophosphate uraneux amorphe, mais le métaphosphate d'uranyle et en le décomposant par la chaleur, en présence de gaz chlorhydrique, en pyrophosphate uraneux et oxygène.

	Trouvé.	Calculé pour $P^2O^5, 2UO^2$.
P^2O^5.....	35,2	34,2
UO^2.....	65,3	65,7
	100,5	99,9

J'ai obtenu de meilleurs résultats par l'action au rouge des vapeurs d'oxychlorure de phosphore sur un oxyde quelconque d'uranium, ou sur un phosphate uranique. Daubrée (1) a reproduit l'apatite en faisant arriver des vapeurs de perchlorure de phosphore sur de la chaux chauffée au rouge sombre. J'ai essayé de même l'action du pentachlorure et du trichlorure de phosphore sur l'oxyde vert d'uranium. A la température du four Mermet il y a réaction, formation de phosphates verts indéterminés, partie dans la nacelle où est l'oxyde, partie sur les parois du tube de porcelaine contenant la nacelle; il y a en même temps formation de chlorure uraneux et probablement aussi de chlorophosphates. Je n'ai pas continué l'étude de ces produits, car ils sont très impurs : la porcelaine, en effet, est fortement attaquée (fait déjà signalé par Daubrée), il peut même se faire de grands trous dans le tube.

(1) *Études synthétiques de Géologie expérimentale*, p. 48, et *Comptes rendus*, t. XXXII, 1859, p. 684.

L'oxychlorure de phosphore donne des produits plus purs. Les vapeurs d'oxychlorure étaient entraînées par du gaz carbonique sec. Avec l'oxyde vert d'uranium la réaction ne se passe bien qu'au rouge vif. L'oxyde se transforme d'abord en phosphates verts uraneux qui à leur tour se changent en pyrophosphate blanc en même temps qu'il se volatilise des composés chlorés complexes de l'uranium et du phosphore dont l'étude n'a pas été poursuivie. Il ne faut pas mettre trop d'oxyde dans le tube, sans quoi la matière qui gonfle beaucoup pourrait en amener la rupture.

	Trouvé.	Calculé pour P^2O^5, UO^2.
P^2O^5.....	35,0	34,2
UO^2.....	65,1	65,7
	100,1	99,9

Le pyrophosphate uraneux est le composé le plus riche en anhydride phosphorique que l'on puisse ainsi obtenir. Le pyrophosphate uraneux, chauffé même pendant plusieurs heures dans des vapeurs d'oxychlorure de phosphore, ne réagit pas; c'est tout au plus si la matière verdit un peu.

Dans cette réaction, les cristaux sont mieux formés et l'attaque se fait à plus basse température si l'on remplace l'oxyde vert d'uranium par le pyrophosphate ou l'orthophosphate uranique. Il faut naturellement avoir soin de faire arriver très lentement les vapeurs d'oxychlorure, sans quoi le pyrophosphate serait presque amorphe.

D'après ce qui a été dit sur l'action des chlorures alcalins sur le métaphosphate uraneux, on pouvait être tenté de reproduire le pyrophosphate par réaction du chlorure double d'uranium et de potassium ou de sodium sur le pyrophosphate de potasse ou de soude. On n'obtient malheureusement que des mélanges de pyrophosphate et de phosphates doubles, ou rien que des phosphates doubles.

Avec le chlorure double d'uranium et de potassium et le pyrophosphate de potasse employés en quantité théorique en présence d'un excès de chlorure de potassium servant de fondant, on obtient un mélange de pyrophosphate uraneux blanchâtre mal cristallisé et de phosphates verts inattaquables dans l'acide azotique bouillant. La proportion de ces deux corps dépend essentiellement de la température à laquelle le mélange a été porté. En chauffant très peu on a surtout du pyrophosphate toujours mêlé d'un peu de vert. En augmentant ou en diminuant un peu les proportions des corps réagissants, on ne change pas le résultat. En chauffant très fort avec un excès de chlorure uraneux et en volatilisant une grande partie du chlorure de potassium, on a de beaux cristaux vert noirâtre toujours mêlés d'un peu de pyrophosphate. Ces cristaux constituent vraisemblablement le corps $3P^2O^5, 4UO^2, K^2O$ ($3P^2O^5, 8UO, K^2O$).

	Trouvé.	Calculé pour $3P^2O^5, 4UO^2K^2O$.
P^2O^5	28,0	26,4
UO^2	66,7	67,6
K^2O	»	5,8
		99,8

Avec un grand excès de pyrophosphate de potasse on obtient un mélange de lamelles d'un beau vert de formule $4P^2O^5, 3UO^2, 6K^2O$ ($2P^2O^5, 3UO, 3K^2O$) mélangées d'octaèdres opaques de P^2O^5, UO^2, K^2O (P^2O^5, $2UO$, K^2O), corps dont on trouvera la description au Chapitre II.

Avec le chlorure double d'uranium et de sodium et le pyrophosphate de soude, on arrive sensiblement aux mêmes résultats, mais la formation de pyrophosphate uraneux est un peu plus pénible.

Dans une opération exécutée à basse température on a obtenu un mélange de pyrophosphate uraneux et de corps

verts. En épuisant ce mélange par l'acide azotique bouillant, le pyrophosphate s'est dissous, laissant une poudre verte homogène peu attaquée; c'était le phosphate double $3P^2O^5, 4UO^2, Na^2O$ ($3P^2O^5, 8UO, Na^2O$).

	Trouvé.	Calculé pour $3P^2O^5, 4UO^2, Na^2O$.
P^2O^5.....	27,2	27,0
UO^2.....	67,9	69,0
Na^2O.....	»	3,9
		99,9

En opérant avec un grand excès de chlorure uraneux, on a exclusivement ce phosphate double.

	Trouvé.			Calculé pour $3P^2O^5, 4UO^2, Na^2O$.
P^2O^5...	27,0	27,1	27,3	27,0
UO^2....	67,7	»	68,0	69,0
Na^2O...	»	»	»	3,9
				99,9

Propriétés physiques. — Cristaux blancs presque toujours mal formés, résultant de la combinaison du cube et de l'octaèdre, d'un blanc teinté de rose ou de brun; agissant parfois très faiblement sur la lumière polarisée par suite de défauts des cristaux.

Propriétés chimiques. — D'une manière générale le pyrophosphate uraneux jouit sensiblement des mêmes propriétés que le métaphosphate. On a déjà vu que la chaleur, l'hydrogène le décomposaient avec perte d'anhydride phosphorique. Les alcalis caustiques ou carbonatés agissent sur lui de la même manière que sur le métaphosphate.

Les chlorures alcalins réagissent d'une façon identique. Si l'on est absolument à l'abri de l'humidité, il y a formation d'oxychlorure de phosphore et de phosphate

double et d'autant plus facilement qu'on chauffe plus fort. Les produits sont du reste moins homogènes et moins purs qu'avec le métaphosphate uraneux, surtout avec le chlorure de potassium. Ceci explique l'impossibilité qu'il y a à préparer du pyrophosphate uraneux pur par réaction du chlorure d'uranium et de sodium ou de potassium sur les phosphates alcalins.

La vapeur d'eau joue ici le même rôle que dans l'action des chlorures alcalins sur le métaphosphate uraneux. Avec un grand excès de vapeur d'eau on a surtout de l'oxyde uraneux; avec peu de vapeur d'eau on a des phosphates doubles très riches en alcalis, peu homogènes. Les analyses suivantes montrent bien le rôle de la sécheresse plus ou moins grande du courant de gaz carbonique dans lequel on opère :

	Trouvé.		Calculé pour :	
	CO^2 sec.	CO^2 séché sur un laveur à SO^4H^2.	$3P^2O^5,4UO^2Na^2O$.	$P^2O^5UO^2Na^2O$.
P^2O^5..	27,7	30,2	27,0	29,8
UO^2...	68,4	57,8	69,0	57,1
Na^2O..	3,9 (par diff.)	11,2	3,9	13,0
	100,0	99,2	99,9	99,9

Ce qui distingue surtout au point de vue chimique le métaphosphate du pyrophosphate, c'est que ce dernier est lentement attaquable par les acides. La réaction difficile à froid est plus rapide à chaud, mais n'est jamais très énergique.

ORTHOPHOSPHATE URANEUX

$2P^2O^5, 3UO^2$ ($P^2O^5, 3UO$).

Préparation de l'orthophosphate amorphe. — On précipite dans une atmosphère de gaz carbonique du chlorure uraneux par du phosphate trisodique. Le précipité

volumineux est assez difficile à laver; on arrive à le rassembler en le soumettant à deux ou trois congélations successives; il est dès lors assez peu altérable à l'air. Il vaut mieux cependant le filtrer et le laver dans un appareil à filtration de M. Tassilly (1). On le sèche et le calcine faiblement dans un courant d'hydrogène.

Préparation de l'orthophosphate cristallisé. — L'orthophosphate uraneux amorphe chauffé à un rouge modéré dans un courant d'acide carbonique sec entraînant de l'acide chlorhydrique se transforme en une poudre microcristalline verte répondant à la formule $2P^2O^5, 3UO^2$ (*P^2O^5, 3 UO*).

	Trouvé.	Calculé pour $2P^2O^5, 3UO^2$.
P^2O^5.....	25,3	25,8
UO^2.....	74,0	74,1
	99,3	99,9

Si l'on chauffe dans cette préparation au rouge vif, la nacelle de platine, où se trouvait le phosphate amorphe, contient une matière aux trois quarts fondue au-dessus de laquelle se sont formées de belles lamelles très minces d'un vert pâle.

Elles sont formées par un phosphate uraneux non chloré, comme je m'en suis assuré, mais je n'en ai jamais eu assez pour pouvoir en faire l'analyse quantitative. En outre, un peu de phosphate avait été volatilisé et s'était partiellement combiné avec la couverte du tube de porcelaine. Dans cette réaction, il ne peut pas se produire de chlorophosphate par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde uraneux du phosphate; car l'eau formée réagirait sur le chlorure uraneux du chlorophosphate pour le détruire.

Pas plus que le pyrophosphate, on ne peut préparer

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XVII, 1899, p. 39.

l'orthophosphate par action du chlorure double d'uranium et de sodium ou de potassium sur les phosphates tribasiques alcalins. On n'obtient jamais par cette réaction que des phosphates doubles. Avec les sels de potasse on a le phosphate très bien cristallisé $3P^2O^5, 4UO^2, K^2O$ ($3P^2O^5, 8UO, K^2O$). L'orthophosphate uraneux réagit en effet sur les chlorures alcalins pour donner des chlorures doubles.

Propriétés physiques. — Poudre microcristalline d'un vert foncé présentant des facettes hexagonales; agissant sur la lumière polarisée.

Propriétés chimiques. — L'orthophosphate uraneux jouit des mêmes propriétés que les autres phosphates uraneux, mais est beaucoup plus facilement attaquable par les acides, surtout par l'acide azotique.

PHOSPHATE URANEUX BASIQUE

$P^2O^5, 2UO^2$ ($P^2O^5, 4UO$).

Préparation. — On a vu que le métaphosphate d'uranyle P^2O^5, UO^3 réduit avec précaution par l'hydrogène donne du pyrophosphate uraneux P^2O^5, UO^2. Il m'a semblé intéressant d'examiner ce que donneraient dans les mêmes conditions les pyro et orthophosphates d'uranyle anhydres.

Le pyrophosphate d'uranyle amorphe est réduit par l'hydrogène en suivant exactement les mêmes précautions que pour la réduction du métaphosphate. On obtient ainsi une poudre d'un vert clair, homogène, répondant à la formule $P^2O^5, 2UO^2$ ($P^2O^5, 4UO$).

	Trouvé.	Calculé pour $P^2O^5, 2UO^2$.
P^2O^5.....	21,1	20,6
UO^2.....	78,3	79,3
	99,4	99,9

Cette poudre amorphe placée dans une nacelle en platine a été chauffée dans un rapide courant d'acide chlorhydrique sec au four Schlœsing. Il faut chauffer modérément pour éviter la fusion de la masse. Après quelques heures de chauffe, le contenu de la nacelle a été traité par l'acide azotique froid pour dissoudre tout l'oxyde uraneux qui aurait pu être mis en liberté. La poudre ainsi traitée répondait à la formule $P^2O^5, 2UO^2$ ($P^2O^5, 4UO$).

	Trouvé.		Calculé pour $P^2O^5, 2UO^2$.
P^2O^5.....	20,9	21,1	20,6
UO^2.....	79,0	»	79,3
	99,9		99,9

On peut opérer de même avec l'orthophosphate d'uranyle. Ce phosphate réduit avec précautions par l'hydrogène donne une poudre d'un vert noirâtre. Traitée comme plus haut par l'acide chlorhydrique gazeux, elle forme une masse verte cristalline mêlée de nombreux cristaux noirs d'oxyde uraneux. On épuise longuement par l'acide azotique froid et l'on fait l'analyse sur le corps ainsi purifié. Les cristaux ne sont jamais très homogènes et sont mêlés d'un peu de phosphate double : en effet l'orthophosphate d'uranyle préparé par précipitation de l'azotate d'uranyle par un orthophosphate alcalin employé en quantité théorique et soigneusement lavé retient toujours un peu d'alcali, soit à l'état d'uranate, soit à l'état de phosphate double.

	Trouvé.	Calculé pour $P^2O^5, 2UO^2$.
P^2O^5.....	21,4	20,6
UO^2.....	78,1	79,3
	99,5	99,9

Propriétés. — Poudre d'un vert foncé, microcristalline, agissant sur la lumière polarisée.

Facilement attaquable par l'acide azotique bouillant. Les chlorures alcalins dans une atmosphère absolument sèche le décomposent au rouge avec mise en liberté d'oxyde uraneux et formation de phosphates doubles qui par leur aspect semblent être les phosphates

$$P^2O^5, UO^2, K^2O \ (P^2O^5, 2\,UO, K^2O)$$

et

$$P^2O^5, UO^2, Na^2O \ (P^2O^5, 2\,UO, Na^2O).$$

CHLOROPHOSPHATE

$$2\,P^2O^5, 3\,UO^2, U\,Cl^4 \ (P^2O^5, 3\,UO, U\,Cl^2).$$

N'ayant pu obtenir l'orthophosphate uraneux par l'action du chlorure double d'uranium et de potassium ou de sodium sur l'orthophosphate alcalin correspondant, j'ai essayé de supprimer le chlorure alcalin qui donnait un phosphate double. J'ai fait réagir au rouge très sombre le chlorure uraneux en excès sur l'acide métaphosphorique. Malheureusement, autant le maniement du chlorure double est facile, autant il est difficile de se servir du chlorure uraneux simple.

Un gros tube de verre vert est étiré à son extrémité antérieure et en son milieu ; entre les deux étranglements on met de l'acide métaphosphorique. Dans la partie postérieure du tube on introduit rapidement un tube scellé dont on vient de casser les pointes contenant du chlorure uraneux anhydre. On bouche le gros tube par un bouchon de caoutchouc, par le trou duquel on fait arriver un courant d'anhydride carbonique très sec. Le tube étant purgé d'air, on chauffe au moyen d'une grille à gaz la partie antérieure qui contient l'acide métaphosphorique au rouge très sombre et la partie postérieure beaucoup plus fort de manière à volatiliser peu à peu tout le chlo-

rure uraneux. Celui-ci, en arrivant sur l'acide phosphorique, se combine en partie avec boursouflement de la masse (le tube peut se boucher complètement) et abondant dégagement d'acide chlorhydrique.

Il faut un assez grand excès de chlorure uraneux pour que le phosphate cristallise convenablement. Les cristaux sont toujours très petits et adhèrent fortement au verre. On les isole par simple lavage à l'eau froide. Ils répondent à la formule $2P^2O^5, 3UO^2, UCl^4$. Avec la notation $U = 120$, cette formule devient $P^2O^5, 3UO, UCl^2$ qui est celle d'une wagnérite.

	Trouvé.	Calculé pour $2P^2O^5, 3UO^2, UCl^4$.
P^2O^5.....	20,3	19,1
U.....	64,2	64,7
O.....	6,0 (par diff.)	6,4
Cl.....	9,5	9,5
	100,0	99,7

La réaction qui a permis de préparer ce corps peut être représentée par l'équation

$$3P^2O^5, H^2O + 4UCl^4 = 2P^2O^5, 3UO^2, UCl^4 + 2POCl^3 + 6HCl.$$

Cette production de wagnérite chlorée est extrêmement importante, parce qu'elle permet des rapprochements avec les métaux donnant des wagnérites.

Il est préférable de remplacer l'acide métaphosphorique par un phosphate uraneux quelconque. Il faut prendre par exemple 1 partie de pyrophosphate uraneux pour 10 de chlorure. On laisse réagir 1 ou 2 heures le chlorure uraneux fondu sur le phosphate pour que la transformation soit complète. Puis on refroidit lentement. On a, après traitement à l'eau froide, un produit bien cristallisé qui est le même que celui obtenu plus haut, comme

le montre l'analyse suivante :

	Trouvé.	Calculé pour $2P^2O^5, 3UO^2, UCl^4$.
P^2O^5.....	19,2	19,1
U.....	64,9	64,7
O.....	6,1 (par diff.)	6,4
Cl.....	9,8	9,5
	100,0	99,7

Propriétés physiques. — « Cristaux verts appartenant au système orthorhombique.

» Rapport des axes :

$$a : b : c = 0,8376 : 1 : 0,7473.$$

» On observe les faces $m(110)$, $a^2(102)$ et parfois $h^1(100)$ très réduite. Les cristaux sont tantôt allongés suivant l'axe c, tantôt aplatis dans le plan des axes a et b, ou suivant deux faces m. Les faces a^2 sont souvent très inégalement développées. Les reflets sont bons.

Angles des normales.

	Observé.	Calculé.
$a^2a^2(102)(\bar{1}02)$.....	*48° 5′	»
$ma^2(110)(102)$.....	*71.48	»
$mm(110)(1\bar{1}0)$.....	80. 0	79°54′
$a^2h^1(102)(100)$.....	66. 3	65.57′½

» Les cristaux sont souvent maclés suivant $a^2(102)$; l'angle rentrant sur m (110) : observé 36°34′, calculé 36°24′.

» Sur les faces $m(110)$ l'extinction est longitudinale. Si l'on observe un cristal au microscope, en lumière polarisée parallèle dans la direction de l'axe c, on voit que l'extinction se fait suivant les diagonales du rhombe formé par les traces du prisme. Les cristaux sont pléochroïques.

» Il y a deux clivages nets : l'un suivant $a^2(102)$ (l'angle a^2 : face de clivage a été trouvé égal à 48°3′, calculé 48°5′) et l'autre suivant $h^1(100)$ (pour l'angle a^2 : face de clivage il a été trouvé les valeurs 65°5o′ et 66°12′, calculé $65°57'\frac{1}{2}$).

» M. de Schulten, dans un travail communiqué à la Société de Minéralogie (séance du 13 juin 1907), a trouvé pour la wagnérite chlorée de calcium, composé orthorhombique, le rapport des axes

$$a : b : c = 0{,}8894 : 1 : 0{,}7790.$$

» La wagnérite chlorée d'uranium est ainsi voisine de la wagnérite de calcium. » (A. de Schulten.)

Propriétés chimiques. — Cristaux peu solubles dans l'acide chlorhydrique, solubles dans l'acide azotique et dans l'eau régale.

CHAPITRE II.

Phosphates doubles uraneux.

MM. Troost et Ouvrard (1) ont fait l'étude complète des phosphates doubles de thorium et des métaux alcalins; ils ont montré le parti que l'on pouvait tirer de l'étude de ces phosphates pour établir des analogies ou des différences entre les métaux. M. Ouvrard a étendu cette étude à un grand nombre d'autres métaux (2) et entre autres à l'uranium (3) en tant qu'uranyle. Déjà, M. H. Grandeau (4) avait signalé un phosphate double d'uranyle et de potassium. Il m'a semblé intéressant d'entreprendre une étude analogue pour les phosphates doubles uraneux; je l'ai

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XVII, 1889, p. 227.
(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XVI, 1889, p. 289.
(3) *Comptes rendus*, t. CX, 1890, p. 1333.
(4) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. VIII, 1886, p. 223.

déjà ébauchée à propos des phosphates simples. J'ai successivement étudié les phosphates doubles que donne l'uranium avec le potassium et avec le sodium, puis j'ai essayé d'étendre ces résultats aux métaux alcalino-terreux.

Cette étude est assez pénible. L'oxyde uraneux se dissout très mal dans les phosphates alcalins, sauf dans les métaphosphates. Comme, d'autre part, il faut opérer dans l'acide carbonique pour prévenir toute oxydation, il est impossible de suivre le mode opératoire de MM. Troost et Ouvrard et d'ajouter progressivement, jusqu'à saturation, l'oxyde uraneux dans le phosphate fondu. J'ai alors dû opérer d'une des deux manières suivantes :

Le phosphate alcalin anhydre additionné ou non de chlorure alcalin est intimement mélangé avec de l'oxyde uraneux en excès. On place le mélange dans un creuset de Rose en platine ou en or. On fond la matière dans un courant de gaz carbonique et l'on maintient la chauffe au maximum pendant quelques heures. On imprime au creuset quelques petites secousses pour faire tomber au fond tout le protoxyde non dissous. On procède alors, toujours dans l'acide carbonique, à un refroidissement lent pour amener la cristallisation du phosphate double. Le mieux est de ne pas baisser la flamme du Bunsen, mais de l'écarter de l'axe du creuset de façon qu'un des côtés du creuset soit à une température plus élevée que l'autre; on écarte progressivement le Bunsen jusqu'à ce que le creuset ne soit plus au rouge sombre. Ce refroidissement doit durer de 5 à 6 heures, quelquefois 10 heures. On détache le culot du creuset froid, on sépare au burin la partie inférieure qui contient tout le protoxyde inattaqué. La partie supérieure du culot, traitée par l'eau, abandonne le phosphate double.

On peut aussi opérer dans un tube de porcelaine traversé par un courant de gaz carbonique sec chauffé au

four Mermet. On met le mélange intime de phosphate et d'oxyde à l'un des bouts A d'une grande nacelle (celles de Saxe n° 00 sont très commodes), on achève de la remplir avec du phosphate ou du chlorure alcalin. On chauffe alors le tube contenant la nacelle, puis, quand on veut provoquer la cristallisation, on laisse grand ouvert le brûleur qui chauffe l'extrémité A de la nacelle, on baisse celui qui chauffe le milieu, et l'on éteint celui qui chauffe l'extrémité B. Au bout d'un temps plus ou moins long tout le phosphate double est venu cristalliser en B, laissant l'excès d'oxyde en A.

PHOSPHATES DOUBLES D'URANIUM ET DE POTASSIUM.

Analyse. — L'acide phosphorique et l'uranium ont été dosés comme il a été dit au Chapitre I. La potasse a été dosée par le procédé classique de Corenwinder et Contamine (1). La matière est attaquée par l'acide azotique, on évapore à sec, on transforme les azotates en chlorures par deux ou trois évaporations avec de l'acide chlorhydrique, puis on précipite la potasse par le cholure de platine, et l'on termine le dosage à la manière habituelle.

Le phosphate $3P^2O^5, 4UO^2, K^2O$ n'est pas attaquable par l'acide azotique. Le plus simple pour le dissoudre consiste à le traiter, dans une capsule de platine munie de son couvercle, par de l'acide fluorhydrique auquel on ajoute peu à peu de l'acide azotique en chauffant. Quand tout est dissous, on évapore à sec, chasse l'acide fluorhydrique par de l'acide sulfurique que l'on évapore complètement. Puis on dissout le résidu laissé dans la capsule par de l'eau fortement acidifiée par de l'acide chlorhydrique, et l'on termine comme plus haut.

(1) GRANDEAU, *Traité d'analyse des matières agricoles*, 3e édition, t. I, p. 92.

Métaphosphate de potasse. — J'ai d'abord essayé d'obtenir un phosphate double par le procédé indiqué par Hautefeuille et Margottet : fusion de l'acide métaphosphorique et de l'oxyde ou du phosphate précipité avec des quantités croissantes de métaphosphate de potasse. Si la proportion de métaphosphate de potasse atteint 50 pour 100 de la masse en fusion on n'a, en reprenant par l'eau, que des produits solubles. Avec une proportion moindre il se produit surtout du métaphosphate uraneux, plus ou moins mêlé de prismes hexagonaux dont il a été impossible de faire l'analyse.

L'oxyde uraneux fondu avec du métaphosphate de potasse seul donne beaucoup de produits solubles. Si l'oxyde est en grand excès, on a des produits verts mal cristallisés. On n'obtient de bons résultats qu'en ajoutant au métaphosphate de potasse le double de son poids de chlorure de potassium. On obtient ainsi des cristaux verts répondant à la formule

$$P^2O^5, UO^2, K^2O \qquad (P^2O^5, 2UO, K^2O).$$

	Trouvé.		Calculé pour $P^2O^5UO^2K^2O$.
P^2O^5.....	28,4	28,4	27,9
UO^2.....	53,1	»	53,5
K^2O.....	17,5	17,4	18,5
	99,0		99,9

« Cristaux orthorhombiques opaques d'un vert pâle. On observe les faces $m(110)$ et $e^1(011)$. Rapport des axes :

$$a : b : c = 0,3711 : 1 : 0,3902.$$

Angle des normales.

	Observé.	Calculé.
$mm(110)(1\bar{1}0)$.....	*40°.43′	»
$me^1(110)(011)$.....	*82.44	»
$me^1(110)(0\bar{1}1)$.....	97.17	97°16′

» Les reflets sont mauvais; ceux des faces *m* sont les meilleurs. » (A. de Schulten.)

Cristaux facilement solubles dans l'acide azotique avec formation d'une liqueur verte; dès qu'on chauffe un peu, elle passe au jaune avec dégagement de vapeurs nitreuses. Cette transformation se fait toute seule si l'on attend un peu. Soluble en vert dans l'acide chlorhydrique concentré; si l'on ajoute de l'eau à cette solution, il y a précipitation de phosphate uraneux extrêmement gélatineux. Ce sont là des caractères communs à tous les phosphates doubles solubles dans les acides.

Pyrophosphate de potasse. — L'oxyde uraneux est beaucoup moins soluble dans le pyro que dans le métaphosphate de potasse. Il est bon d'ajouter au phosphate de potasse de une à deux fois son poids de chlorure de potassium. On n'obtient jamais qu'un seul composé :

$$4P^2O^5, 3UO^2, 6K^2O \qquad (2P^2O^5, 3UO, 3K^2O).$$

	Trouvé.	Calculé pour $4P^2O^5, 3UO^2, 6K^2O$.
P^2O^5..... ...	28,6	29,1
UO^2.....	41,5	41,8
K^2O.....	29,2	28,9
	99,3	99,8

Cristaux lamellaires transparents, d'un beau vert, ayant rarement des contours déterminés; quelquefois on observe des cristaux à contours hexagonaux un peu allongés.

En lumière polarisée parallèle, l'extinction se fait selon les diagonales.

Les cristaux sont à deux axes très rapprochés; le plan des axes optiques est perpendiculaire à la grande face. Ces cristaux sont donc probablement orthorhombiques.

Ils sont solubles dans les acides.

Phosphate tripotassique. — L'oxyde uraneux est à

peine soluble dans le phosphate tripotassique. Quand on reprend la masse par l'eau, on a une solution brunâtre.

J'ai essayé alors de remplacer l'oxyde uraneux par le phosphate double P^2O^5, UO^2, K^2O. En fondant ce phosphate avec son poids de phosphate de potasse, en présence d'un excès de chlorure de potassium, on a le phosphate $4P^2O^5, 3UO^2, 6K^2O$. En doublant la quantité de phosphate de potasse, on obtient une précipitation d'oxyde uraneux dans le fond du creuset. A la partie supérieure, on voit dans la masse des paillettes d'un blanc légèrement bleuâtre. Si l'on essaie de traiter par l'eau le sommet du culot pour les séparer, il y a dissolution des paillettes en même temps que du reste du culot. La solution est brune; au bout d'un certain temps, elle laisse déposer de l'oxyde uraneux; les acides y donnent un précipité verdâtre.

Quelques paillettes très altérées ont pu être analysées :

	Trouvé.
P^2O^5	20,2
UO^2	46,8
K^2O	30,9
	97,9

A l'air humide, elles s'altèrent lentement en se transformant en phosphate uranique jaune.

On a vu, à propos de l'orthophosphate uraneux, que, quand on cherchait à le préparer par action du chlorure double d'uranium et de potassium sur l'orthophosphate de potasse, on n'obtenait que le phosphate double

$$3P^2O^5, 4UO^2, K^2O \qquad (3P^2O^5, 8UO, K^2O).$$

Pour préparer ce phosphate double, il faut n'employer qu'un faible excès de chlorure uraneux; sans cela la nacelle de porcelaine où l'on opère est profondément attaquée et le produit obtenu est très impur. Il faut avoir

recours à une fusion au chlorure de plomb pour l'avoir à peu près homogène.

	Trouvé.	Calculé pour $3P^2O^5,4UO^2,K^2O$.
P^2O^5.....	26,4	26,4
UO^2.....	66,9	67,6
K^2O.....	6,0	5,8
	99,3	99,8

Avec le chlorure double d'uranium et de potassium en grand excès, l'analyse donne :

	Trouvé.
P^2O^5.....	27,0
UO^2.....	68,5

Propriétés. — Ce phosphate double se présente en cristaux vert foncé très petits, probablement tricliniques.

Il est pratiquement insoluble dans les acides azotique et chlorhydrique concentrés, même à l'ébullition. Attaquable par l'eau régale fluorhydrique.

PHOSPHATES DOUBLES D'URANIUM ET DE SODIUM.

Analyse. — Les dosages de l'acide phosphorique et de l'uranium ont été effectués comme au Chapitre I.

Pour doser la soude on a d'abord dissous la matière soit dans l'acide azotique, soit dans l'eau régale fluorhydrique, puis évaporé à sec avec de l'acide sulfurique, comme il a été dit pour la potasse. La liqueur azotique ou sulfurique faiblement acide est portée à l'ébullition ; on ajoute de l'acétate d'ammoniaque qui précipite tout l'uranium à l'état de phosphate d'uranyle et une partie de l'acide phosphorique. On filtre. A la liqueur filtrée refroidie on ajoute du perchlorure de fer en grand excès, et de l'acétate d'ammoniaque si c'est nécessaire. On porte à l'ébullition; le fer précipite en entraînant tout l'acide phosphorique. Si la liqueur surnageante n'est pas abso-

lument incolore on y ajoute quelques gouttes d'ammoniaque pour achever de précipiter le fer. On filtre. La liqueur filtrée ne contient plus que des sels ammoniacaux et toute la soude du phosphate; on dose alors la soude à l'état de sulfate à la manière ordinaire.

Métaphosphate de soude. — L'oxyde uraneux se dissout assez bien dans le métaphosphate de soude; si l'oxyde uraneux est en trop faible quantité on n'a que des produits solubles. Dans le cas contraire on obtient, surtout en présence de chlorure de sodium, de beaux cristaux vert foncé répondant à la formule $3P^2O^5, 4UO^2, Na^2O$ ($3P^2O^5, 8UO, Na^2O$) :

	Trouvé.	Calculé pour $3P^2O^5, 4UO^2, Na^2O$.
P^2O^5	26,9	27,0
UO^2	69,1	69,0
Na^2O	3,7	3,9
	99,7	99,9

« Cristaux monocliniques.

» Le rapport des axes est

$$a : b : c = 2,5605 : 1 : 1,1918.$$

» On observe les faces $h^1(100)$, $m(110)$, $p(001)$, $d^{\frac{1}{2}}(111)$, $b^{\frac{1}{2}}(\bar{1}11)$ et $d^{\frac{1}{2}}d^{\frac{1}{4}}h^1(311)$.

Angles des normales.

	Observé.	Calculé.
$b^{\frac{1}{2}}h^1(\bar{1}11)(\bar{1}00)$	*79.50′	»
$b^{\frac{1}{2}}p(\bar{1}11)(001)$	*54. 3	»
$ph^1(001)(100)$	*78.57	»
$mh^1(110)(100)$	68.19	68.18
$d^{\frac{1}{2}}h^1(111)(100)$	66.50	66.43
$d^{\frac{1}{2}}p(111)(001)$	49.10	49. 3
$d^{\frac{1}{2}}d^{\frac{1}{4}}h^1 : h^1(311)(100)$	43.51	43.52

» Zones : $h^1(100)$, $d^{\frac{1}{2}}d^{\frac{1}{4}}h^1(311)$, $d^{\frac{1}{2}}(111)$, $b^{\frac{1}{2}}(\bar{1}11)$; $m(110)$, $d^{\frac{1}{2}}(111)$, $p(001)$, $b^{\frac{1}{2}}(\overline{111})$.

» Les cristaux sont le plus souvent aplatis suivant $h^1(100)$. Les reflets sont très bons.

» Si l'on observe un cristal perpendiculairement à $h^1(100)$ en lumière polarisée parallèle entre nicols croisés, on voit qu'il ne s'éteint pas, quelle que soit la position du cristal. En lumière polarisée convergente on voit qu'effectivement l'un des axes optiques est perpendiculaire à h^1.

» Le plan des axes optiques est parallèle à $g^1(010)$. En examinant un cristal dans la direction perpendiculaire à $g^1(010)$ en lumière polarisée parallèle on constate que l'extinction se fait sous un angle de 45° environ avec l'arête $mm(110)(\bar{1}10)$. » (A. de Schulten.)

Ces cristaux sont pratiquement insolubles dans l'acide azotique bouillant.

Si l'on vient à diminuer beaucoup la proportion de métaphosphate de façon qu'il y ait un poids d'oxyde uraneux égal à celui de phosphate, en présence d'un grand excès de chlorure de sodium, tout l'oxyde n'est plus dissous, mais on voit apparaître dans la masse des cristaux accolés les uns aux autres en même temps que le produit s'enrichit en soude. L'analyse portant sur des cristaux séparés de l'oxyde non dissous donne :

		Trouvé.
P^2O^5	30,6	29,4
UO^2	59,3	59,5
Na^2O	9,7	»
	99,6	

Pour obtenir ce nouveau phosphate double il vaut mieux faire réagir une molécule de P^2O^5, $2UO^2$ sur une molécule de pyrophosphate de soude, en présence d'un grand

excès de chlorure de sodium. Le produit est toujours mêlé d'un peu de P^2O^5, $4UO^2$, Na^2O et il m'a été impossible de l'obtenir pur. Il doit avoir pour formule P^2O^5, UO^2, Na^2O (P^2O^5, 2 UO, Na^2O).

	Trouvé.	Calculé pour P^2O^5, UO^2, Na^2O.
P^2O^5.....	30,0	29,8
UO^2.....	58,5	57,1
Na^2O.....	11,1	13,0
	99,6	99,9

« Cristaux orthorhombiques d'un vert émeraude, transparents, souvent accolés suivant l'axe c.

» On observe les faces $b^{\frac{1}{2}}(111)$ et $m(110)$.

» Le rapport des axes est

$$a : b : c = 0,6766 : 1 : 0,4006.$$

Angles des normales.

	Observé.	Calculé.
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}(111)(\bar{1}11)$.....	*57°.36′	° ′ »
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}(111)(1\bar{1}1)$.....	*38. 2	»
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}(111)(\bar{1}\bar{1}1)$.....	71. 2	71. 8
$b^{\frac{1}{2}}m(111)(110)$.....	54.26	54.26
$b^{\frac{1}{2}}m(\bar{1}11)(110)$.....	102.33	102.30

» Pour l'angle $mm(110)(1\bar{1}0)$ on a trouvé des valeurs assez variables. Les reflets des faces $b^{\frac{1}{2}}$ sont bons; ceux des faces m sont multiples.

» Dans la zone du prisme les extinctions sont longitudinales. » (A. DE SCHULTEN.)

Ces cristaux sont facilement attaquables par les acides.

Pyrophosphate de soude. — Le pyrophosphate ne donne qu'un seul composé $4P^2O^5, 3UO^2, 6Na^2O$ ($2P^2O^5, 3UO, 3Na^2O$) :

	Trouvé.		Calculé pour $4P^2O^5, 3UO^2, 6Na^2O$.
P^2O^5.....	32,6	32,9	32,3
UO^2.....	45,0	45,5	46,4
Na^2O.....	22,3	»	21,1
	99,9		99,8

« Cristaux verts transparents orthorhombiques. Faces observées : $a^1(101)$ dominante, $m(110)$ et $g^1(010)$ très étroites.

» Le rapport des axes est

$$a : b : c = 0,5758 : 1 : 0,2157.$$

Angles des normales.

	Observé.	Calculé.
$mm(110)(1\bar{1}0)$.....	*59°52′	»
$ma^1(110)(101)$.....	*72.18	»
$a^1a^1(101)(\bar{1}01)$.....	41. 1	41°4′

» Quand on observe un cristal dans la direction perpendiculaire à $p(001)$ en lumière polarisée parallèle entre les nicols croisés, on voit que l'extinction se fait parallèlement à l'arête $a^1a^1(101)(\bar{1}01)$. Le plan des axes optiques est perpendiculaire à $p(001)$. » (A. DE SCHULTEN.)

Ces cristaux sont solubles dans les acides.

Phosphate trisodique. — Le phosphate trisodique donne les mêmes résultats que le phosphate tripotassique et je n'ai pu obtenir aucun composé défini.

PHOSPHATES DOUBLES D'URANIUM ET DES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX.

L'oxyde uraneux se dissout, difficilement il est vrai, dans les phosphates alcalino-terreux fondus à très haute température à la faveur d'un grand excès du chlorure alcalino-terreux correspondant. Reprenant ensuite par l'eau, puis par de l'acide chlorhydrique étendu, qui ne dissout pas les phosphates uraneux, on peut obtenir des phosphates doubles analogues à ceux déjà étudiés. Malheureusement la dissolution de l'oxyde uraneux dans les phosphates alcalino-terreux se fait fort mal. Les résultats sont meilleurs en remplaçant l'oxyde uraneux par un phosphate uraneux ou par du chlorure double d'uranium et de sodium, mais ce sont toujours des préparations très pénibles et j'ai trouvé inutile de persister dans cette voie.

On a de bien meilleurs résultats en fondant simplement du métaphosphate uraneux avec un excès de chlorure alcalino-terreux anhydre. Le chlorure alcalino-terreux a toujours été rendu anhydre par fusion préalable dans un courant de gaz chlorhydrique. On opère dans un tube de porcelaine chauffé par un four Mecker à tube, à brûleurs sans insufflation d'air. L'action des chlorures alcalino-terreux sur le métaphosphate uraneux est identique à celle des chlorures alcalins sur ce phosphate. On isole, comme plus haut, le phosphate double par traitement à l'eau et à l'acide chlorhydrique étendu. Les analyses ont toujours été effectuées en désagrégeant la matière par un mélange de carbonate et de chlorate de soude, puis dissolvant la masse dans l'acide chlorhydrique étendu. On a d'abord précipité tout l'uranium et une partie de l'acide phosphorique par l'acétate d'ammoniaque, puis une seconde précipitation par l'acétate d'uranyle a donné le reste de l'acide phosphorique.

Calcium. — 1 partie de métaphosphate uraneux a été fondue avec 5 parties de chlorure de calcium anhydre. Les cristaux obtenus ont pour formule P^2O^5, UO^2, CaO (P^2O^5, 2 *UO*, *CaO*).

	Trouvé.		Calculé pour P^2O^5, UO^2, CaO.
P^2O^5.....	29,9	»	30,2
UO^2.....	57,2	58,0	57,8
CaO	12,0	11,8	11,9
	99,1		99,9

L'analyse a été faite en précipitant la chaux par l'oxalate d'ammoniaque entre les deux précipitations de phosphate d'uranyle.

« Cristaux monocliniques verts.

» Le rapport des axes est

$$a : b : c = 1,508 : 1 : 1,124,$$
$$\gamma = 93°29'.$$

» Faces observées : $h^1(100)$ dominante, $h^3(210)$, $d^{\frac{1}{2}}(111)$, $e^1(011)$ rare et a^x (face creuse, probablement a^1).

Angles des normales.

	Observé.	Calculé.
$h^3 h^1(210)(100)$... .	*36°.58′	»
$h^3 d^{\frac{1}{2}}(210)(111)$.....	*39.18	»
$d^{\frac{1}{2}} h^1(111)(100)$.....	*61.46	»
$e^1 h^1(011)(100)$	92.17 / 92.29	92°19′

» Les faces sont brillantes, les reflets sont bons, sauf ceux de a^x. Les cristaux sont pléochroïques. Sur $h^1(100)$, l'extinction est longitudinale. Le plan des axes est dans $g^1(010)$. » (A. DE SCHULTEN.)

Ces cristaux, de même que les phosphates doubles qui suivent, sont pratiquement insolubles dans les acides.

Strontium. — On obtient absolument de la même manière que pour le calcium de superbes lamelles cristallines constituant le phosphate double de strontium

$$P^2O^5, UO^2, SrO \quad (P^2O^5, 2UO, SrO).$$

	Trouvé.	Calculé pour P^2O^5, UO^2, SrO.
P^2O^5	27,2	27,4
UO^2	51,9	52,6
SrO	20,9	19,9
	100,0	99,9

Pour l'analyse on a d'abord exécuté les deux précipitations de phosphate d'uranyle, puis on a évaporé à sec et calciné pour se débarrasser des sels ammoniacaux; dans le résidu on a dosé le strontium à l'état de carbonate.

« Cristaux verts orthorhombiques présentant de grandes analogies avec ceux du calcium.

» Le rapport des axes est

$$a : b : c = 1,474 : 1 : 1,165.$$

» Faces observées : $h^1(100)$ dominante, $e^1(011)$ et $a^1(101)$.

Angles des normales.

	Observé.	Calculé.
$e^1e^1(011)(0\bar{1}1)$	*98°.43′	»
$a^1h^1(101(100)$	*51.41	»
$e^1a^1(011)(101)$	59.15	59°16′

» Les faces sont brillantes et les reflets sont très bons. Les cristaux sont pléochroïques. Sur h^1 l'extinction est diagonale. Le plan des axes est dans $p(001)$. »

(A. DE SCHULTEN.)

Baryum. — En opérant absolument de la même manière que pour le calcium et le strontium on obtient des paillettes ténues du phosphate

$$P^2O^5, UO^2, BaO \quad (P^2O^5, 2UO, BaO).$$

	Trouvé.	Calculé pour P^2O^5, UO^2, BaO.
P^2O^5.....	24,5	25,0
UO^2.....	48,1	47,9
BaO.....	27,2	26,9
	99,8	99,8

Il se forme fréquemment du pyrophosphate uraneux. Il faut chauffer très fort pour avoir un produit homogène.

Pour l'analyse on a d'abord précipité le baryum par l'acide sulfurique, puis on a fait les deux précipitations de phosphate d'uranyle.

On arrive au même corps en fondant le mélange de 1 partie de chlorure d'uranium et de sodium, 3 parties de pyrophosphate de baryum et 10 parties de chlorure de baryum anhydre.

	Trouvé.	Calculé pour P^2O^5, UO^2, BaO.
P^2O^5.....	25,3	25,0
UO^2.....	48,0	47,9
BaO.....	27,0	26,9
	100,3	99,8

Cristaux verts, brillants, lamellaires, à contours hexagonaux, trop minces pour pouvoir être déterminés. Ils sont pléochroïques. Ils sont à deux axes optiques; le plan des axes est perpendiculaire à la face d'aplatissement.

CONCLUSIONS.

Ayant entrepris l'étude des sels binaires et ternaires uraneux, composés où l'uranium et son oxyde UO^2 se comportent comme un métal et un oxyde ordinaires, j'ai obtenu les composés suivants :

US^2 (*US* pour $U = 120$), corps déjà préparé par Hermann, USe^2 (*USe*).

U^3Az^4 (*U*^{3}*Az*^{2}) déjà préparé par Uhrlaub, U^3P^4 (*U*^{3}*P*^{2}), U^3As^4 (*U*^{3}*As*^{2}), et un alliage d'antimoine et d'uranium.

$2P^2O^5, UO^2$ (*P*^{2}*O*^{5}, *UO*), P^2O^5, UO^2 (*P*^{2}*O*^{5}, 2*UO*), $2P^2O^5, 3UO^2$ (*P*^{2}*O*^{5}, 3*UO*), $P^2O^5, 2UO^2$ (*P*^{2}*O*^{5}, 4*UO*), $2P^2O^5, 3UO^2, UCl^4$ (*P*^{2}*O*^{5}, 3*UO*, *UCl*^{2}).

$3P^2O^5, 4UO^2, K^2O$ (3*P*^{2}*O*^{5}, 8*UO*, *K*^{2}*O*),

P^2O^5, UO^2, K^2O (*P*^{2}*O*^{5}, 2*UO*, *K*^{2}*O*),

$2P^2O^5, 3UO^2, 6K^2O$ (*P*^{2}*O*^{5}, 3*UO*, 3*K*^{2}O).

$3P^2O^5, 4UO^2, Na^2O$ (3*P*^{2}*O*^{5}, 8*UO*, *Na*^{2}*O*),

P^2O^5, UO^2, Na^2O (*P*^{2}*O*^{5}, 2*UO*, *Na*^{2}*O*),

$2P^2O^5, 3UO^2, 6Na^2O$ (*P*^{2}*O*^{5}, 3*UO*, 3*Na*^{2}*O*).

P^2O^5, UO^2, CaO (*P*^{2}*O*^{5}, 2*UO*, *CaO*).

P^2O^5, UO^2, SrO (*P*^{2}*O*^{5}, 2*UO*, *Sr*O).

P^2O^5, UO^2, BaO (*P*^{2}*O*^{5}, 2*UO*, *Ba*O).

J'ai en outre montré que l'acide métaphosphorique au rouge détruit les composés uraniques avec formation de métaphosphate uraneux.

Cette étude des phosphates uraneux ne permet pas de faire beaucoup de comparaisons entre l'uranium et les autres métaux. On ne connaît en effet, pour ainsi dire, aucun composé analogue des protoxydes de fer, de chrome et des bioxydes de molybdène et de tungstène, métaux desquels on a successivement rapproché l'uranium.

L'existence du chlorophosphate

$$2P^2O^5, 3UO^2, UCl^4 \quad (P^2O^5, 3UO, UCl^2)$$

fournirait un argument puissant pour rattacher l'uranium aux métaux donnant des wagnérites, si la tétravalence de l'uranium n'avait pas été établie par les travaux de Zimmermann.

L'isomorphisme des métaphosphates d'uranium et de thorium, l'existence des sels analogues

$$3P^2O^5, 4UO^2, K^2O, \quad 3P^2O^5, 4UO^2, Na^2O$$

et

$$3P^2O^5, 4ThO^2, K^2O, \quad 3P^2O^5, 4ThO^2, Na^2O,$$

jouissant tous d'une même insolubilité dans les acides, n'établissent que peu d'analogies entre l'uranium et le thorium. De nouvelles recherches sur les phosphates de ces différents métaux sont nécessaires pour déterminer les rapports et les différences qu'ils peuvent présenter avec l'uranium. C'est un sujet dont je poursuis l'étude.

Le Gérant : GAUTHIER-VILLARS.

RECHERCHES SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES SOLUTIONS ET DES CORPS DISSOUS;

PAR M. C. CHÉNEVEAU.

INTRODUCTION.

Le présent Mémoire a pour objet d'exposer les recherches que je poursuis depuis plusieurs années sur le pouvoir réfringent et le pouvoir dispersif des dissolutions.

De nombreux travaux ont été publiés sur la réfraction des solutions. Les uns, d'ordre expérimental, ont souvent mené à des conclusions contradictoires, parce qu'à mon avis certains auteurs ont cru atteindre dans leurs mesures une exactitude qu'ils ne pouvaient obtenir; les autres, d'ordre théorique, ont permis de rattacher aux diverses hypothèses sur la nature de la lumière les faits que l'expérience paraissait avoir le plus solidement établis.

L'étude de la dispersion des solutions a été beaucoup plus négligée.

Bien que je n'aie pas l'intention de développer complètement l'historique de l'importante question des indices de réfraction, je rappellerai néanmoins, à grands traits, les étapes principales qu'il a fallu franchir pour amener cette partie de l'Optique à son état actuel, en retenant surtout ce qui intéresse mon travail.

De la théorie de l'émission, due à Newton, on peut déduire que la puissance réfractive $n^2 - 1$ (n étant l'indice de réfraction) est, pour tous les corps, proportionnelle à leur densité d. On trouve dans le *Traité de Mécanique*

céleste de Laplace (97) (*) une démonstration de la constance de l'expression $\frac{n^2-1}{d}$ ou *pouvoir réfringent*. Biot et Arago (19) donnèrent une preuve expérimentale de l'invariabilité du pouvoir réfringent d'un gaz. Ils établirent également une relation entre le pouvoir réfringent d'un mélange de plusieurs gaz, les pouvoirs réfringents des constituants, et la proportion de chacun des gaz dans le mélange. Plusieurs physiciens eurent dès lors l'idée de vérifier si cette relation, qu'on peut appeler la *loi des mélanges,* s'appliquait aux mélanges de liquides et aux dissolutions salines. Il n'est pas sans intérêt de rappeler ici qu'à cette époque les diverses hypothèses qu'on avait pu émettre sur la constitution des solutions les faisaient envisager, sinon comme de véritables mélanges, du moins comme de faibles combinaisons entre le corps dissous et le solvant.

Les nombreuses expériences de Delffs (42), Seguin (124), Hoëk et Oudemans (83), Beer et Kremers (15), Gladstone et Dale (69), Pichot (110), Forthomme (65), Schrauf (121), Fouqué (66), Wüllner (143) ne donnèrent cependant que des résultats grossièrement approchés. Schrauf proposait alors comme définition du *pouvoir réfringent spécifique* d'un corps l'expression $\frac{A^2-1}{d}$, dans laquelle A représente le terme indépendant de la longueur d'onde dans la formule de Cauchy (1) qui exprime la loi de dispersion d'un corps. Peu de temps avant,

(*) Ces numéros se rapportent à la liste bibliographique qui est à la fin du présent Mémoire.

(1) Cette formule, pratiquement réduite à trois termes, est de la forme $n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$. Si l'on considère une très grande longueur d'onde λ, les deux derniers rapports deviennent négligeables devant A. On dit encore que $A = n_\infty$ est l'indice de réfraction correspondant à une longueur d'onde infinie.

Dale et Gladstone caractérisaient l'*énergie réfractive spécifique* d'un corps par l'expression plus simple $\frac{n-1}{d}$. Ces auteurs trouvaient que la relation $\frac{n-1}{d} = \text{const.}$ s'appliquait mieux au cas des dissolutions que la relation $\frac{n^2-1}{d} = \text{const.}$ Si curieux que cela puisse paraître, cette relation expérimentale, empirique, ne fut alors rattachée par les auteurs à aucune considération théorique.

Les recherches de Gladstone (70-72), de Landolt (94) sur les mélanges ou combinaisons de liquides inorganiques et organiques en prouvèrent la remarquable exactitude dans beaucoup de cas, même dans ceux où l'influence du groupement des atomes dans la molécule du corps aurait pu amener une notable perturbation dans les résultats. Ces recherches sont d'ailleurs trop classiques pour que j'y insiste longuement. J'ajouterai seulement cette remarque qu'en Allemagne la relation $\frac{n-1}{d} = \text{const.}$ est plutôt connue sous le nom de *loi de Beer et Landolt,* et que l'expression $\frac{n-1}{d}$ y est toujours désignée sous le nom de *pouvoir réfringent spécifique.*

C'est encore à Gladstone que l'on doit d'avoir précisé la notion d'*équivalent de réfraction.* L'équivalent de réfraction d'un corps simple n'est pas autre chose que le produit de l'énergie réfractive spécifique $\frac{n-1}{d}$ par le poids atomique P du corps (¹). La réfraction moléculaire d'un corps composé est le produit de l'énergie réfractive spécifique par le poids moléculaire.

(¹) M. Berthelot (18) avait considéré antérieurement l'expression $P\frac{n^2-1}{d}$ qu'il avait appelée *pouvoir réfringent spécifique.* J'emploie ici l'expression même de Gladstone.

On sait comment Gladstone et Dale (**69**), Haagen (**75**), Kanonnikoff (**89**) se servirent des définitions précédentes pour déterminer la valeur des équivalents de réfraction des éléments d'après celle des équivalents de réfraction de leurs composés. Wüllner (**143**), Borner (**22**), Damien (**41**) vérifièrent, après Gladstone et Dale, que les expressions $\frac{A-1}{d}$ ou $P\frac{A-1}{d}$ s'accordent mieux avec les expériences que les expressions correspondantes en n. Mais pour Rühlmann (**119**) la loi $\frac{A-1}{d} = \text{const.}$ est seulement approchée et il n'y a pas grand intérêt à la substituer à la loi de Gladstone.

On doit à Van der Willigen (**131**) toute une série de mesures, d'une remarquable précision, effectuées sans idée préconçue, qui permirent par la suite de vérifier les divers résultats qui précèdent.

L'étude de la réfraction moléculaire des corps dissous (sels et acides) fut d'ailleurs reprise plus tard, avec beaucoup de soin, par Gladstone et Hibbert (**73-74**). Ces savants augmentèrent la précision des résultats en déterminant sur les mêmes solutions à la fois l'indice et la densité et découvrirent en particulier ce fait : la réfraction moléculaire d'un corps dissous est à peu près la même que celle du corps à l'état solide, liquide ou gazeux.

Auparavant, Walter (**139**), utilisant ses expériences personnelles et celles de Borner (**22**), Hofmann (**84**), Van der Willigen (**131**), Beer et Kremers (**15**), avait pensé démontrer que l'expression $\frac{n-n_0}{p}$ (1) est constante pour le sel dissous, quelle que soit la concentration. Il en

(1) Il est, à mon avis, regrettable qu'on ait employé cette expression pour construire des Tables, au lieu de donner directement l'indice, ce qui est beaucoup plus commode.

résultait approximativement que le produit

$$P = P_m \frac{n - n_0}{p} \quad (1)$$

était, pour beaucoup de sels bivalents, le double du produit analogue pour les sels monovalents. Cependant il suffit de jeter les yeux sur les Tables d'indices de Dufet (55) pour voir qu'il n'y a là qu'une relation très grossière. Walter a lui-même trouvé que pour certains sels divalents le produit P était triple du produit caractéristique des sels monovalents. Plus récemment Wallot (137) a contesté l'intérêt de tels résultats, qui, malgré la vérification qu'en a voulu faire Bremer (24) sur les solutions de chlorure de calcium, ne peuvent être rattachés à aucune loi théorique.

Je dois également signaler les recherches de Doumer (50) dont la conclusion est celle-ci : les sels dissous qui ont même valence de la partie métallique ont aussi même pouvoir réfringent moléculaire $P_m \frac{n^2 - 1}{d}$. Mais Borgesius (21), opérant comme Doumer avec des solutions assez étendues, établit que le pouvoir réfringent moléculaire d'un sel divalent n'est pas le double de celui d'un sel monovalent.

Des recherches furent également entreprises pour vérifier de nouvelles hypothèses sur la constitution des solutions. Bary (9), s'appuyant sur cette supposition qu'un sel soluble est susceptible de former avec le solvant (l'eau en particulier) une ou plusieurs combinaisons qui pourront se mélanger avec lui, avait conclu à l'existence d'hydrates dans les solutions aqueuses. La théorie des hydrates, ainsi que je le montrerai, ne peut guère trouver

(1) n est l'indice de réfraction de la solution, n_0 l'indice de l'eau à la même température, p la teneur en poids pour 100^g de la solution; P_m est le poids moléculaire du corps dissous.

un appui solide dans la détermination de l'indice de réfraction. Hallwachs (77) arrive à une conclusion opposée à celle du travail de Bary. Il cherche à appuyer ses résultats sur la théorie de la dissociation électrolytique. Dans sa théorie des ions, Arrhénius venait en effet de montrer que la plupart des propriétés physiques des corps dissous étaient modifiées surtout dans les solutions très étendues, et il était logique d'admettre que la réfraction pouvait bien obéir à la règle quasi-générale.

Cependant des expériences de Bary (10), d'Hallwachs (78) et principalement de Dijken (44) montrèrent que l'ionisation ne paraissait pas avoir une grande influence sur l'indice de réfraction ou sur la réfraction moléculaire.

Bender (16), toutefois, met en évidence la loi d'additivité suivante pour les solutions normales des sels halogénés :

$$n_{\mu_{bs}} = n_{\mu_{KCl}} + \mu\,(m_b + m_s),$$

$n_{\mu_{bs}}$ étant l'indice du sel et $n_{\mu_{KCl}}$ l'indice du chlorure de potassium pour la même concentration moléculaire μ, m_b et m_s étant des modules dépendant du métal et du radical métalloïdique. Une loi des modules était également trouvée par Dijken avec des solutions très diluées.

Pülfrich (113), un an avant, avait proposé une modification de la loi des mélanges en utilisant la formule de Gladstone.

Ainsi qu'on le voit, les chercheurs paraissent peu se préoccuper d'une nouvelle relation mise en évidence, dès 1880, par L. Lorenz (101) et H.-A. Lorentz (102) d'une façon tout à fait indépendante. En particulier, H.-A. Lorentz avait pu déduire de la théorie électromagnétique de la lumière que l'expression $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$, ou *constante de réfraction,* mieux que celle de Gladstone, s'applique aux

corps simples, malgré le changement d'état parfois considérable qu'ils peuvent subir : c'est ainsi, par exemple, que la constante de réfraction aura la même valeur pour un gaz considéré à son état normal ou pour ce gaz liquéfié.

Au point de vue de l'étude des solutions, M. Dinklauser (45) prétend que la formule en n^2 est préférable à la formule en n. La formule de Gladstone est plus simple et ne modifie pas de beaucoup les résultats généraux obtenus avec la formule de Lorentz. Cependant, c'est la loi de Lorentz qui est adoptée aujourd'hui par les chimistes, comme ayant sans doute la signification théorique la plus précise, pour définir la *réfraction moléculaire*

$$\frac{P}{d}\,\frac{n^2-1}{n^2+2}.$$

Il me suffira de rappeler ici les travaux de Brühl (25), Conrady (38), Haller et Muller (76), Baüer (11), Moureu (106), Mlle Ida Homfray (85), etc. Les derniers en date paraissent avoir mis en évidence, dans la série des corps organiques, l'influence du groupement des atomes dans la molécule d'un corps sur la réfraction moléculaire.

Comme je le montrerai ailleurs, la loi de Lorentz prend beaucoup plus d'importance lorsqu'on considère la dispersion des dissolutions. L'étude de la dispersion des dissolutions n'a fait d'ailleurs l'objet que de quelques Mémoires spéciaux parmi lesquels il faut rappeler ceux de Barbier et Roux (4-8), Schütt (122), Lorenz (101), Van der Willigen (131), etc., et, dans un cas particulier, de Rudolphi (118), qui a recherché si un corps dissous dans divers solvants avait la même réfraction moléculaire.

L'indice de réfraction des corps dans des dissolvants autres que l'eau paraît également avoir été assez peu étu-

dié et, à part certains travaux de chimie pure et les expériences de Damien (**41**), Buchkremer (**26**), Johst (**87**), Van Aubel (**128**), Verschaffelt (**134**), Leduc (**100**), de Kowalski (**93**) sur les mélanges, il n'y a guère à citer que les recherches de Berghoff (**17**) pour S et Ph dans CS^2 et, pour les sels, que celles de Borgesius (**21**), Gladstone et Hibbert (**74**), Le Blanc et Rohland (**99**).

De ce rapide exposé je tirerai quelques déductions intéressantes pour tout ce qui va suivre.

J'ai cru d'abord indispensable de le compléter par une bibliographie, mise au point aussi bien que possible, qu'on trouvera à la fin de cet Ouvrage; j'espère ainsi éviter aux chercheurs qui me suivront la peine de recommencer un travail fastidieux, mais utile (1).

Il m'a paru ensuite nécessaire, pour simplifier beaucoup le langage, de désigner toujours sous le nom de *loi de Gladstone* la relation $\frac{n-1}{d} = \text{const.}$, de donner, d'après Beer et Landolt, le nom de *pouvoir réfringent spécifique* à l'expression $\frac{n-1}{d}$, d'étendre même cette dernière appellation à toute expression analogue qui représente une liaison quelconque entre l'indice et la densité, pourvu qu'elle corresponde à une loi définie. Par exemple, j'appellerai aussi bien *pouvoir réfringent spécifique* l'expression $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ *correspondant à la loi de Lorentz*. Il ne peut y avoir pour l'esprit aucune confusion si l'on indique bien à quelle loi se rapportent les pouvoirs réfringents que l'on considère. Cette définition du pouvoir

(1) Tous les Mémoires, classés par ordre alphabétique, sont numérotés; et lorsque, au cours de mon travail, j'aurai à y recourir, j'indiquerai à côté du nom de l'auteur, entre parenthèses, le numéro correspondant à son Mémoire, comme je l'ai déjà fait dans cette Introduction.

réfringent ainsi précisée doit, à mon avis, apporter plus de clarté dans l'exposition ou la lecture du Mémoire.

Ainsi que nous l'avons vu, un certain nombre de faits ne paraissent guère s'accorder. J'ai alors pensé qu'il serait intéressant d'entamer de nouvelles recherches, et, comme j'avais déjà commencé des expériences sur la réfraction des solutions, je pris la résolution de les étendre et de faire une étude systématique de la question.

Mieux qu'un long résumé, la nomenclature des diverses parties de mon travail montrera la nature et l'importance des sujets que j'ai abordés.

Dans la première Partie, je parlerai des méthodes et appareils de mesure.

La deuxième Partie donnera plus particulièrement les résultats numériques tirés de l'étude de la réfraction des solutions aqueuses et des corps dissous.

L'examen des lois qu'on peut déduire de cette étude expérimentale fera l'objet de la troisième Partie, dans laquelle on trouvera également l'étude de l'influence de l'ionisation du corps dissous sur sa réfraction.

La quatrième Partie se rapportera au cas des solutions non uniquement aqueuses.

Enfin, la cinquième Partie aura pour objet d'exposer mes recherches sur la dispersion des solutions, et d'indiquer comment il est possible de rattacher la connaissance d'une constante caractéristique du corps dissous à la notion d'électron. J'en pourrai déduire, comme Drude l'a déjà fait pour certains corps solides et liquides, de nouvelles idées sur la valence chimique de la molécule saline dissoute.

Ce travail a été effectué, en grande partie, au laboratoire de P. Curie, à la Faculté des Sciences. Je le dédie à la mémoire de mon Maître en témoignage de ma profonde reconnaissance et de ma respectueuse admiration. Tant

par ses conseils généreux que par l'intérêt qu'il avait bien voulu constamment porter à mon étude, il m'avait aidé et soutenu pour mener à bien une tâche parfois ingrate.

Je dois adresser mes sincères remercîments à mon ami M. Ch. Féry, professeur à l'École de Physique et de Chimie, qui, pendant longtemps, a mis un de ses appareils à ma disposition et qui ne m'a pas ménagé non plus ses précieux encouragements et ses bons conseils.

Il m'est également agréable de dire à mon ami M. P. Langevin, professeur suppléant au Collège de France, combien je lui suis reconnaissant d'avoir bien voulu guider mes pas dans une théorie dont il est, en France, l'un des maîtres incontestés.

Je suis enfin heureux de remercier M. G. Sagnac, chargé de cours à la Faculté des Sciences, dans le service duquel j'ai achevé mon travail, de la sympathie et de la bienveillance qu'il m'a toujours témoignées.

PREMIÈRE PARTIE.

MÉTHODES ET APPAREILS DE MESURE.

CHAPITRE I.

Appareils de mesure de la réfraction et de la dispersion.

1. Définitions. — Si l'on considère deux milieux réfringents et un rayon lumineux, correspondant à une radiation de longueur d'onde donnée, qui se propage, le rayon subira une réfraction à la surface de séparation de ces milieux. La cause de cette réfraction est l'inégale vitesse de la lumière dans chacun des milieux. L'*indice de réfraction n*, pour la radiation considérée, est le rapport constant des vitesses v et v' de la lumière dans l'un et l'autre milieu réfringent. On déduit d'ailleurs de la théorie des ondes que le rapport $\frac{v}{v'}$ est égal au rapport $\frac{\sin i}{\sin r}$, i étant l'angle d'incidence et r l'angle de réfraction. Ce dernier rapport est plus facilement utilisable pour la détermination de l'indice de réfraction.

D'une manière plus générale, l'indice de réfraction μ d'un milieu par rapport à un autre est le rapport des *indices absolus* N, N′ ou des *indices relatifs* n, n' de ces deux milieux (1) :

$$\mu = \frac{N}{N'} = \frac{n}{n'} = \frac{\sin i}{\sin r}.$$

(1) On appelle *indice absolu* N l'indice par rapport au vide. L'*indice relatif n* est l'indice du milieu par rapport à l'air. Pour avoir l'indice absolu il suffit donc de multiplier l'indice relatif par l'indice absolu de l'air 1,000292. Au point de vue pratique, on considère le plus souvent l'indice relatif d'un milieu, $n' = 1$, et alors l'autre milieu a un indice relatif $\mu = n = \frac{\sin i}{\sin r}$.

On appelle *dispersion* entre deux longueurs d'onde λ_A et λ_B la différence $n_B - n_A$ des indices de réfraction relatifs à ces deux longueurs d'onde.

A part la méthode classique du prisme (1), on peut utiliser d'autres méthodes plus précises pour déterminer l'indice de réfraction d'un corps liquide et sa dispersion; c'est l'étude de quelques-unes d'entre elles que je vais aborder.

2. Réfractomètres interférentiels. — Le principe de la méthode interférentielle est le suivant : Sur le trajet de l'un des deux rayons interférents qu'un dispositif expérimental quelconque produit, on interpose une cuve remplie du liquide d'indice n, dont l'épaisseur est e; on compte le nombre N de franges déplacées pour la radiation de longueur d'onde λ. La différence de marche introduite entre les deux faisceaux est alors $N\lambda$; elle est aussi $(n-1)e$, et l'on peut calculer la valeur de n par la relation $(n-1)e = N\lambda$.

L'appareil producteur de franges est, en général, un système de miroirs de Jamin. Lorsque le centre des franges s'est déplacé de $N\lambda$, on le ramène à sa position initiale par un compensateur qui donne directement ce déplacement. Pour la détermination de la dispersion, on adjoint à l'ap-

(1) On sait que, dans cette méthode, on utilise la formule

$$n = \frac{\sin\frac{A+\delta}{2}}{\sin\frac{A}{2}},$$

dans laquelle n est l'indice cherché, A l'angle du prisme, δ la valeur minimum de la déviation. Pratiquement, dans le cas d'un liquide, on place ce liquide dans une cuve prismatique dont deux faces en verre, planes et parallèles, forment un angle de 60°; on a alors

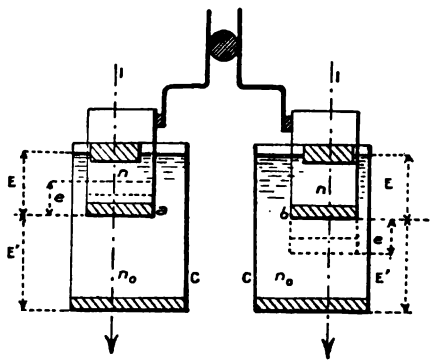
$$n = 2\sin\left(30^\circ + \frac{\delta}{2}\right).$$

pareil un système dispersif (prisme à vision directe), placé en avant de l'un des miroirs.

Dans le cas particulier des solutions, on a intérêt, principalement pour diminuer l'influence de la température, à comparer l'indice n de la solution à l'indice n_0 du solvant. L'appareil contiendra alors deux cuves, de même épaisseur e, l'une remplie de la dissolution et l'autre du dissolvant, qui seront traversées par la lumière dans le sens horizontal. Pour déterminer n, on s'appuiera alors sur ce que $(n - n_0)e = N\lambda$.

Borgesius (**21**) et Dijken (**44**) ont employé un réfractomètre interférentiel ainsi constitué (*fig.* 1). Chacun des

Fig. 1.



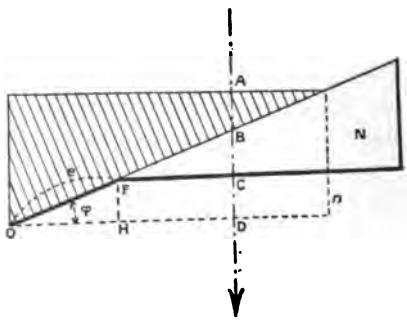
faisceaux interférents verticaux I, I traverse un système de deux cuves : l'une fixe C, remplie d'un liquide qui sera le solvant d'indice n_0, l'autre mobile a ou b, fermée à la partie inférieure par une lame de verre, située à l'intérieur de la cuve C et contenant la solution d'indice inconnu n.

Les deux petites cuves a et b sont mécaniquement solidaires et peuvent prendre des mouvements verticaux de

sens contraires. Si ces cuves intérieures sont également enfoncées dans la cuve C, le système est parfaitement symétrique et, comme il y a parfaite identité entre les chemins parcourus par chaque rayon interférent dans les divers milieux qu'ils traversent, il n'y a pas de déplacement du système de franges. Mais, si l'on remonte l'une des cuves mobiles a d'une certaine hauteur e, l'autre cuve b descend nécessairement de la même quantité. Il est alors facile de voir que la différence de marche est $2e(n-n_0)$ (1) : elle est égale à $N\lambda$, valeur que l'on détermine en comptant le nombre N de franges passant au réticule de la lunette d'observation pour une radiation de longueur d'onde λ.

J. Wallot (136) emploie un compensateur en coin, d'Arago (*fig.* 2). Sur l'un des faisceaux du réfractomètre

Fig. 2.



interférentiel, on dispose normalement un double coin de verre construit comme un compensateur de Babinet et plongeant dans une cuve étroite, remplie du liquide à étudier. Afin de ne pas trop augmenter les différences de marche, on place sur l'autre faisceau une lame de verre à faces parallèles.

(1) Si l'on néglige l'effet des lames de verre qui est le même pour chaque rayon interférent, lorsque les cuves a et b se sont déplacées de

Si l'on donne au coin un déplacement e, la variation du chemin optique du faisceau qui traverse le compensateur va déterminer un déplacement des franges. Si l'on appelle s le nombre de franges qui passent sous le réticule de la lunette d'observation, φ l'angle plan du coin, N et n les indices du verre formant le coin et du liquide, λ la longueur d'onde de la lumière employée, on a

$$\delta = s\lambda = e \sin\varphi (N - n) \quad (1).$$

Au lieu de se servir directement de cette formule, on peut la comparer à la formule obtenue, dans les mêmes conditions, avec un liquide d'indice connu n_0. Alors

$$\frac{\delta}{\delta'} = \frac{N - n}{N - n_0}.$$

Les réfractomètres interférentiels, dans le cas qui nous occupe, doivent être considérés comme des appareils précis, mais d'un maniement délicat : encore ne peuvent-ils guère servir qu'à déterminer les indices ou la dispersion de solutions très étendues.

Il ne faut pas non plus s'exagérer la précision de ces réfractomètres. Par exemple, Wallot estime que son ap-

---

la hauteur e, la différence de marche est la différence des chemins optiques :

$n(E + e) + n_0(E' - e)$ pour le système des cuves C, b

et

$n_0(E' + e) + n(E - e)$ pour le système des cuves C, a,

ce qui fait bien $2e(n - n_0)$.

(1) La différence de marche provenant du déplacement $OF = e$ du coin, de la position BOD à la position BFC, est la différence des chemins équivalents à DC : 1° dans le verre, soit N.CD ou N.FH ou $Ne\sin\varphi$; 2° dans le liquide, soit nCD ou nFH ou $ne\sin\varphi$. Cette différence est bien égale à $(N - n)e\sin\varphi$.

pareil ne permet guère de compter sur l'exactitude de la cinquième décimale.

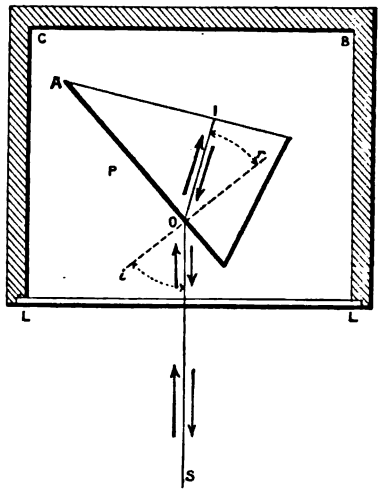
L'erreur la plus importante provient des variations de la température; bien que l'influence de ces variations soit atténuée dans les appareils différentiels, elle n'est pas complètement supprimée.

D'ailleurs, la valeur absolue de l'indice n_0 du corps de comparaison n'est pas connue avec une précision égale à celle de la mesure de $(n - n_0)$.

La valeur absolue de n n'est donc pas plus certaine que celle de n_0, bien que la différence de ces deux valeurs soit connue avec une grande exactitude.

3. Méthode d'autocollimation. — Si un rayon de

Fig. 3.



lumière SO (*fig.* 3) tombe sur un prisme de verre P de façon qu'après réfraction en O sur la face d'entrée, il soit réfléchi sur la deuxième face AI normale à sa direc-

tion OI, il revient sur son propre chemin et l'indice du verre sera donné par la relation générale $n = \frac{\sin i}{\sin r}$. L'angle r est égal à l'angle A du prisme. Pour une raie définie, comme la raie D par exemple, on aura

$$(1) \qquad n_D = \frac{\sin i_D}{\sin A}.$$

La formule (1) n'est vraie que si le prisme plonge dans l'air. Elle est l'expression du principe d'autocollimation, si fécond en Optique, qui, indiqué pour la première fois par Fizeau, a été employé par Abbe (**1**), Pülfrich (**114**), Féry (**60**) à la mesure des indices de réfraction des solides (¹).

J'ai appliqué ce procédé très précis à la mesure des indices de réfraction et de la dispersion des liquides. Si le prisme de verre d'indice relatif n_D pour la raie D plonge en effet (*fig.* 3) dans un milieu liquide dont l'indice relatif est N_D, on aura, d'après la définition donnée précédemment pour l'indice de réfraction,

$$(2) \qquad \mu_D = \frac{n_D}{N_D} = \frac{\sin i''_D}{\sin A},$$

i''_D étant le nouvel angle d'incidence tel que, l'angle de réfraction étant toujours $r = A$, le rayon réfracté OI tombe normalement sur la face de sortie AJ et revienne sur son propre chemin. Si l'on compare les formules (1) et (2), on en déduit l'indice N_D du liquide par la relation

$$(3) \qquad N_D = \frac{\sin i_D}{\sin i''_D}.$$

Il suffira, pour pouvoir appliquer cette formule, que le

(¹) On sait que, par ce moyen, on a pour ainsi dire automatiquement la déviation minimum correspondant à un prisme d'angle double.

prisme P soit mobile dans une cuve BC contenant le liquide et fermée en LL par une glace à faces parallèles. Remarquons d'ailleurs que, pour un verre donné, $\sin i_D = n_D \sin A$ est une constante; on a donc

$$N_D \sin i'_D = \text{const.},$$

équation d'une hyperbole équilatère; cette équation permettra, chaque fois que l'on aura déterminé l'angle i'_D pour un liquide, d'obtenir son indice N_D, au besoin par un graphique.

La formule (3) est applicable pour chaque radiation du spectre visible (1) et, par suite, pour l'une des raies suivantes que j'utiliserai dans les mesures de dispersion :

Raies.	Longueurs d'onde.	Origine des raies.
A' ou K_α	$768,1^{\mu\mu}$	milieu raie double du potassium (flamme).
C ou H_α	656,3	raie rouge hydrogène (tube de Geissler).
D.....	589,3	milieu raie double du sodium (flamme).
Tl.....	535,0	raie verte du thallium (flamme).
F ou H_β	486,1	raie verte hydrogène (tube de Geissler).
f ou G' ou H_γ.....	434,0	raie bleue hydrogène (tube de Geissler).
h ou H_δ.....	410,2	raie violette hydrogène (tube de Geissler).

(1) On peut dire que le dispositif décrit permet, pour une lumière de longueur d'onde donnée, d'*annuler par un prisme liquide d'angle variable la déviation produite par un prisme solide d'angle constant*. Mais, si la déviation est annulée pour la raie D, elle ne l'est pas pour les autres couleurs et, avec une source de lumière complexe, il y a bien dispersion.

Par exemple, pour la raie C, on aura

$$N_C = \frac{\sin i_C}{\sin i'_C}.$$

On aura donc la dispersion $N_D - N_C$.

On peut obtenir d'ailleurs cette dispersion, comme l'a indiqué Pulfrich (**1,114**), dans un autre cas, en lui donnant une forme calculable directement par logarithmes et permettant l'emploi d'une Table de logarithmes à quatre ou cinq chiffres seulement.

On repère toutes les raies par rapport à une raie donnée, la raie D par exemple. L'avantage de cette méthode est de permettre une mesure relative plus précise de la dispersion. On peut, en effet, par exemple, à l'aide d'une vis micrométrique munie d'un tambour divisé, estimer, avec beaucoup plus d'exactitude que sur un cercle divisé, les écarts angulaires α, β, ... entre les différentes raies et la raie D.

On a

$$\mu_D = \frac{\sin i'_D}{\sin A}, \qquad \mu_C = \frac{\sin i'_C}{\sin A},$$

$$n_D = \frac{\sin i_D}{\sin A}, \qquad n_C = \frac{\sin i_C}{\sin A}.$$

Donc

$$\mu_D - \mu_C = \frac{\sin i'_D - \sin i'_C}{\sin A} = \frac{2\sin\left(\frac{i'_D - i'_C}{2}\right)\cos\left(\frac{i'_D + i'_C}{2}\right)}{\sin A},$$

$$n_D - n_C = \frac{2\sin\left(\frac{i_D - i_C}{2}\right)\cos\left(\frac{i_D + i_C}{2}\right)}{\sin A}.$$

L'expérience fait connaître les écarts angulaires :

$$(4) \qquad \begin{cases} \alpha = i_D - i_C, \\ \beta = i'_D - i'_C. \end{cases}$$

En introduisant α et β dans les formules précédentes

pour éliminer i_C et i''_C,

$$\mu_D - \mu_C = \frac{2\sin\frac{\beta}{2}\cos\left(i''_D - \frac{\beta}{2}\right)}{\sin A},$$

$$n_D - n_C = \frac{2\sin\frac{\alpha}{2}\cos\left(i_D - \frac{\alpha}{2}\right)}{\sin A}.$$

Mais $\sin\beta = 2\sin\frac{\beta}{2}\cos\frac{\beta}{2}$. Comme β est très petit, on peut confondre $\cos\frac{\beta}{2}$ avec l'unité ; en effet, β est environ de $1'$, et

$$\cos\frac{\beta}{2} = 1 - \frac{\beta^2}{8}, \qquad \frac{\beta^2}{8} = \frac{1}{28\,800}.$$

L'erreur commise est donc assez petite pour que l'on puisse remplacer $2\sin\frac{\beta}{2}$ par $\sin\beta$.

En combinant les deux formules précédentes, écrites à nouveau sous la forme

$$a = \frac{n_D}{N_D} - \frac{n_C}{N_C} = \frac{\sin\beta\cos\left(i''_D - \frac{\beta}{2}\right)}{\sin A},$$

$$b = n_D - n_C = \frac{\sin\alpha\cos\left(i_D - \frac{\alpha}{2}\right)}{\sin A},$$

on trouve, lorsqu'on a calculé a et b, la valeur de la dispersion du liquide par la relation

$$N_D - N_C = \frac{(b - N_D a)}{n_D - a N_D} N_D.$$

Pour une raie telle que F, on déduit de même la valeur de la dispersion $N_F - N_D$ de la connaissance de

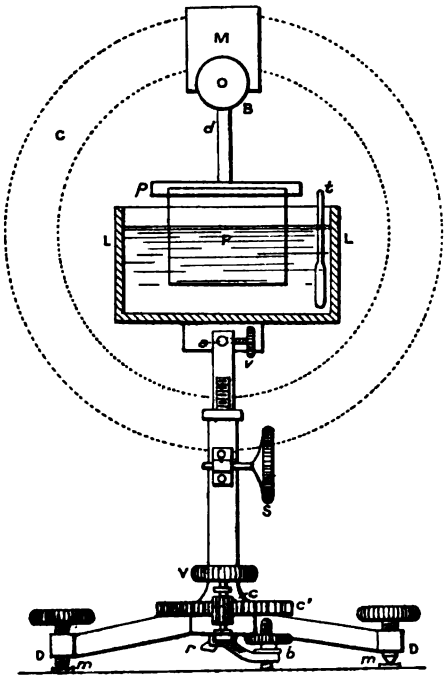
$$\mu_F - \mu_D = \frac{\sin\gamma\cos\left(i''_D + \frac{\gamma}{2}\right)}{\sin A},$$

$$n_F - n_D = \frac{\sin\delta\cos\left(i_D + \frac{\delta}{2}\right)}{\sin A},$$

formules dans lesquelles i'_F et i_F ont été remplacés par $i'_D+\gamma$, $i_D+\delta$, γ et δ représentant les écarts angulaires positifs entre les raies F et D, pour le liquide et pour le verre.

L'expérience montre que, tandis que l'erreur sur la mesure de l'indice de réfraction est de 1 unité de la quatrième décimale, l'erreur sur la dispersion ne dépasse pas 2 unités de la cinquième décimale.

Fig. 4.



Cette méthode m'a servi à déterminer les indices du verre de la cuve du réfractomètre Féry, les indices de l'eau et de liquides de pouvoirs réfringents intermé-

diaires. Je donnerai plus loin les résultats (p. 188). J'indiquerai ici sommairement comment j'ai opéré.

Sur la couronne circulaire verticale C (*fig.* 4), mobile avec le cercle divisé d'un spectromètre d'Abbe (**1**, **114**), on fixe, à l'aide d'une pince à mâchoires d'écart réglable M et d'un bouton de serrage B, une tige verticale *d* et une plate-forme horizontale *p* métalliques. Sur cette plate-forme on colle ou l'on mastique avec de la cire molle le prisme de verre P. Le milieu du prisme tombe sensiblement au centre du cercle C et, conséquemment, à la hauteur de l'objectif de la lunette autocollimatrice de l'appareil (supposée ici en arrière de la figure, dans un plan normal). Pour diminuer l'influence des pertes de lumière par réflexion et par absorption, on peut recouvrir la face I du prisme (*fig.* 3) d'une couche d'argent ou d'un métal moins attaquable, quoique d'un pouvoir réflecteur suffisant (or ou platine). Comme on a d'ailleurs le choix du verre, on peut prendre le verre le moins attaquable par le liquide.

La cuve LL qui contient le liquide est entièrement métallique, sauf du côté de l'objectif où elle est fermée par une glace de verre à faces parallèles. Elle est portée par un support fixé sur la même table que le spectromètre, mais en avant de lui. Pour en assurer la stabilité, condition indispensable, les extrémités des trois vis calantes du support reposent au fond de trois coupes en acier *m*, montées sur une couronne DD fixée à la table ; un ressort coudé en acier *r*, pris à une extrémité dans une œillère placée en dessous du support et maintenu à l'autre entre la couronne DD et la vis de serrage *b*, appuie constamment le support sur sa base. Ce dispositif très simple empêche néanmoins tout déplacement sensible de la cuve sous l'influence de vibrations extérieures. Un mouvement à crémaillère commandé par le bouton

molette S permet le déplacement vertical de la cuve. Une tige *a* permet son déplacement horizontal et la vis de serrage *v* l'arrête. On peut ainsi amener la cuve au centre du cercle C. Enfin, la cuve peut prendre un mouvement de rotation autour d'un axe vertical, à l'aide d'un engrenage dont la roue dentée *c'* est entraînée par le cylindre denté *c* que l'on commande par la vis V. Un thermomètre coudé *t* indique la température du liquide.

A l'aide des divers moyens de réglage du prisme P (1) et de la cuve LL, on amène en coïncidence avec le réticule de la lunette autocollimatrice et avec elles-mêmes (partiellement en hauteur) les images de la fente : 1° par réflexion sur la face antérieure de la cuve LL (2); 2° par réflexion sur l'une des faces du prisme du verre P. Lorsque le liquide est placé dans la cuve, il suffit de faire tourner le prisme d'un angle i'_D pour voir l'image réfractée correspondant à la raie D venir alors coïncider avec le réticule. On est averti que la cuve n'a pas bougé parce que l'image réfléchie par elle est toujours sur le réticule.

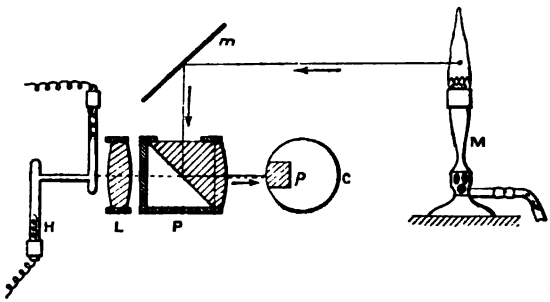
Un appareil d'éclairage spécial étudié et réalisé sur ma demande par la maison C. Zeiss (*fig.* 5) permet de faire la mesure par rapport à d'autres raies. Une lentille L concentre sur le petit prisme à réflexion totale *p* de la lunette auto-collimatrice C, placé en avant de la fente, les rayons issus du tube à hydrogène H. On peut placer devant elle un prisme-objectif P : la lumière de l'hydro-

(1) Dans le spectromètre, la couronne C peut se déplacer autour de deux axes horizontaux de façon qu'elle puisse tourner dans son plan et que la verticalité de son plan soit assurée.

(2) Si la lame à faces parallèles est bonne comme planéité et parallélisme, si elle est bien placée par rapport au rayon incident, l'image doit être très nette et unique; sinon, on aperçoit deux images dues aux réflexions sur les surfaces antérieure et postérieure de la lame. On a ainsi un procédé de réglage très délicat. Je dois la réalisation du dispositif décrit à l'habileté de M. Jarret, constructeur opticien, à Paris.

gène est alors supprimée et remplacée par la lumière d'une flamme sodée produite par un brûleur Méker M (¹). Les

Fig. 5.



rayons jaunes réfléchis par le miroir *m* et le prisme P sont concentrés sur le prisme *p*. Les pièces L, P et *m* sont montées sur un même support. Par un dispositif convenable, on peut interchanger, sans déréglage et sans gêner l'observation, la lumière du sodium et celle de l'hydrogène (*voir* p. 172). On détermine les écarts angulaires entre ces différentes raies et la raie D à l'aide d'une vis micrométrique dont le tambour donne 6″ par division. On en déduit la dispersion comme nous l'avons vu précédemment (²).

(¹) Dans de telles recherches, le bec Méker est d'un emploi très commode. Il suffit, en effet, pour avoir une flamme colorée quelconque de placer sur le cloisonnage métallique un fragment du sel fondu qui la produit. Mais comme ce fragment ne fond que superficiellement et comme sa partie inférieure, en contact avec le métal, reste froide et inaltérée, on peut facilement le retirer avec une pince; la flamme n'est alors rigoureusement plus colorée.

(²) Remarque. — En réalité, la fente est en dehors de l'axe optique de l'appareil et l'image de la fente ne se superpose pas à la fente, mais vient se repérer sur un réticule situé en dehors quoique très près de la fente. Il est facile de démontrer que dans la mesure de $n_D = \frac{\sin i_p}{\sin r}$, par exemple, on ne commet, néanmoins, aucune erreur.

1° *Mesure de r.* — On amène successivement, en tournant le prisme,

4. Méthode basée sur la réflexion totale. Réfractomètre de précision de Pulfrich (112-114). — Soit

les deux images de la fente produites par réflexion sur chaque face en coïncidence avec le réticule. S'il y avait réelle auto-collimation, on aurait (*fig.* 6)

$$r = \widehat{S'IR'} = 180° - \widehat{SIR'}.$$

Fig. 6.

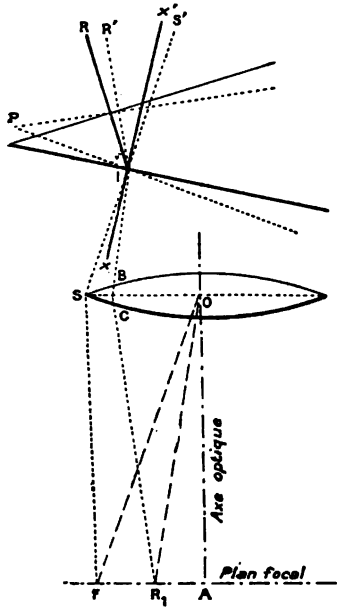
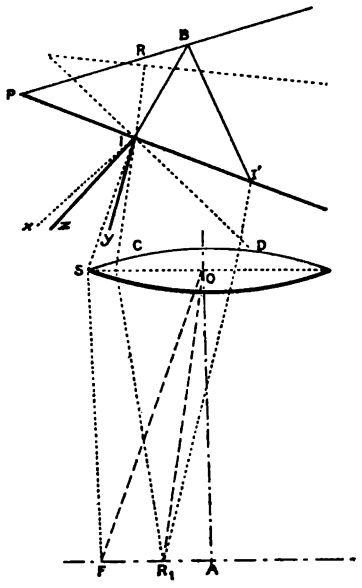


Fig. 7.



Mais, si un rayon tel que FSI est réfléchi sur les faces du prisme suivant le chemin IBCR$_1$, l'angle déterminé $\widehat{x'IR}$ est encore r, car

$$\widehat{x'IR} = 180° - \widehat{xIR} \quad \text{et} \quad \widehat{xIR} = \widehat{SIR'}.$$

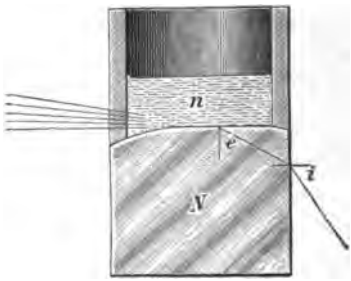
2° *Mesure de* i_D. — S'il y avait réelle auto-collimation, la lumière parcourrait le chemin FSIRISF et l'angle d'incidence serait

$$\widehat{xIS} = i_D$$

(*fig.* 7). En réalité, la lumière suit le chemin FSIBI'DR$_1$; d'après la

un parallélépipède droit en verre très réfringent N sur la face supérieure duquel on mastique un tube de verre *n* qui contiendra le liquide (*fig.* 8). Cette face est placée

Fig. 8.



horizontalement, l'arête antérieure du parallélépipède étant abattue de manière que la lumière rasante puisse passer au-dessus du mastiquage. A travers la face adjacente disposée verticalement, on observe la *courbe limite* de la lumière simple pénétrant dans le liquide sous l'incidence rasante. Au moyen d'une lunette EF réglée à l'infini et d'un cercle divisé D (*fig.* 9), on mesure l'angle *i* sous lequel le rayon limite émerge de la face verticale du

---

théorie des lentilles, les rayons IC correspondant à la réflexion sur la face PI, et I'D correspondant à la réfraction à la sortie du prisme sont parallèles (lorsqu'on considère les images de la fente données par ces rayons IC et I'D et formées dans le plan focal). L'angle d'incidence est donc

$$\widehat{y\,\mathrm{I}\,z};$$

je dis qu'il est égal à i_{D}, or

$$\widehat{y\,\mathrm{I}\,z} = \widehat{z\,\mathrm{I}\,\mathrm{S}} + \widehat{\mathrm{S}\,\mathrm{I}\,y} = \widehat{x\,\mathrm{I}\,\mathrm{S}} - \widehat{x\,\mathrm{I}\,z} + \widehat{\mathrm{S}\,\mathrm{I}\,y}.$$

Mais

$$\widehat{x\,\mathrm{I}\,z} = \widehat{\mathrm{S}\,\mathrm{I}\,y}.$$

Donc

$$\widehat{y\,\mathrm{I}\,z} = \widehat{x\,\mathrm{I}\,\mathrm{S}} = i_{\mathrm{D}}.$$

prisme. On a alors, en général,

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 i} \quad (^1).$$

En réalité, les indices et les dispersions se calculent à partir des données mêmes de l'expérience, sans logarithmes, au moyen de Tables appropriées (**112**). Cet appareil donne l'indice à 1 unité près du quatrième ordre décimal et la dispersion à 1 ou 2 unités près du cinquième ordre.

Un système d'éclairage permet, dans cet appareil, d'employer la lumière du sodium, celle d'un tube de Geissler à hydrogène (²) et aussi de passer rapidement de l'une à l'autre sans aucun déréglage. La lumière du sodium se réfléchit sur le prisme à réflexion totale N (*fig.* 9) : sur l'une des faces de ce prisme est collée une lentille-collimatrice; de cette manière la flamme peut être placée derrière l'appareil vis-à-vis du prisme N. La lumière de l'hydrogène, produite par le tube de Geissler Q, traverse la lentille P; les rayons provenant de toute la section du tube sont rassemblés dans une image réelle et agrandie de cette section, sur le parallélépipède du réfractomètre. La lentille P peut être déplacée verticalement au moyen de la pièce *c*, ce qui fournit un réglage délicat de l'éclairement. Dans la partie supérieure du cône de rayons entre le collecteur P et le parallélépipède s'intercale un diaphragme à charnière fixé au collecteur (ce diaphragme n'est pas représenté sur la figure 9) pour éviter la super-

(¹) On a (*fig.* 8)

$$\frac{N}{n} = \frac{1}{\sin e}, \qquad \sin e = \cos r = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 i}{N^2}}.$$

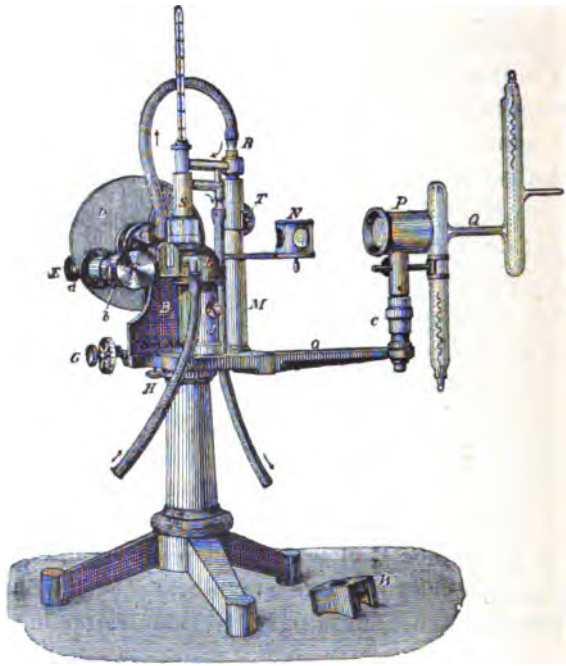
Donc

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 i}.$$

(²) Tube en H à électrodes d'aluminium, d'après Riedel.

position des bandes de l'hydrogène, ce qui est particulièrement important pour les bandes violettes. Chaque bande est alors réduite à une zone très étroite au voisinage de la courbe limite. On a vite fait d'échanger les deux lumières en déplaçant légèrement le prisme N; il suffit de faire tourner le support de N autour de la colonne M.

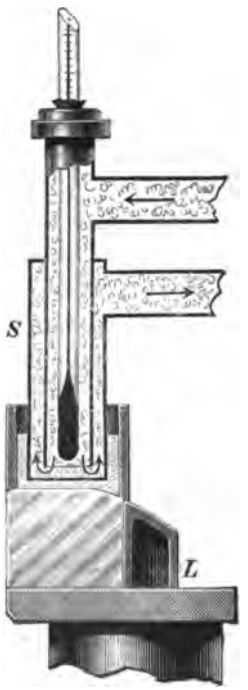
Fig. 9.



Le système micrométrique comprend le coussinet H, la vis G avec index et tambour divisés. La distance angulaire de deux courbes limites se lit directement en degrés et minutes à $0',1$ près tandis que la lecture directe sur le cercle divisé donne seulement la minute.

Le parallélépipède L (*fig.* 9) est entouré sur trois côtés d'une double enveloppe en bois dans laquelle circule l'eau des conduites. Le liquide est ainsi mis à l'abri d'un échauffement irrégulier dû à l'influence des corps chauds voisins tels que la flamme sodée. Un morceau de bois W placé sur le tube de verre le garantit d'ailleurs des pertes de chaleur par rayonnement. L'appareil de régulation de

Fig. 10.



la température, dont la figure 10 donne la coupe, est fixé à demeure sur le réfractomètre. Après l'expérience, la partie qui est reliée avec S est mise de côté par une simple rotation autour de M.

J'ai utilisé un modèle de cet appareil, et je tiens à remercier bien sincèrement M. Perrin de me l'avoir prêté. J'ai toujours produit un écoulement d'eau dans le système régulateur de température. La température est sans cela assez mal définie et les courbes limites sont insuffisamment nettes pour être bien pointées. Il peut, cependant, y avoir inconvénient à faire passer l'eau des conduites dans l'appareil au lieu d'attendre un équilibre moins rapide de température. Si l'eau est beaucoup plus froide que le milieu extérieur, à cause de la variation de la solubilité avec la température, la solution qui est dans le tube change de concentration; si la solution est même presque saturée, elle cristallise dans le tube. Pour éviter une trop grosse erreur de ce genre, j'ai toujours opéré dans des conditions telles que les températures de l'air et de l'eau étaient aussi voisines qu'elles pouvaient l'être. Il faut veiller aussi à ce que le tube soit bien bouché, sans cela on observe une variation d'indice qui indique que la solution se concentre par évaporation (*voir* p. 186). J'ai rendu la fermeture du tube aussi hermétique que possible.

Un inconvénient de cet appareil est la fragilité du verre du prisme qui est, en général, un flint dense ($n_D = 1,6$) et quelquefois extra-dense (1,7 à 1,8). Ce verre, constitué par un silicate de plomb très riche en métal, peut s'attaquer superficiellement sous l'influence de certains corps (acides concentrés, solutions saturées de sels haloïdes) et la condition d'homogénéité de la surface supérieure du prisme, ainsi que sa condition optique de planéité peuvent être ainsi altérées. Enfin, il faut se méfier de l'attaque possible du vase S, en argent, par le liquide.

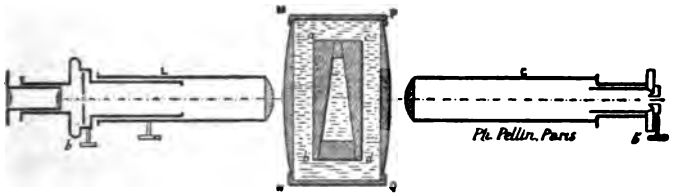
Je cite ces quelques détails d'expérimentation pour montrer avec quel soin il faut opérer dans la détermination de la valeur absolue de l'indice. D'ailleurs, pour l'obtenir

avec la précision que j'ai indiquée précédemment, il faut vérifier la position du vernier sur le cercle gradué. Lorsque les deux zéros du cercle et du vernier sont en coïncidence, la face supérieure du prisme L doit être horizontale et dans le plan de symétrie du cercle. Comme la face de sortie des rayons est optiquement réglée à angle droit de la face réfléchissante, elle est exactement verticale. On s'en assurera par auto-collimation sur cette face à l'aide du petit prisme à réflexion totale a placé entre l'oculaire et le réticule de la lunette (*fig.* 9). L'image directe des fils à 45° et l'image réfléchie devront coïncider. Sinon on amènera leur coïncidence et on lira l'écart entre les deux zéros (¹).

Dans l'appareil dont je me suis servi, la correction à faire subir aux mesures était additive : de 3′ sur l'angle i, soit environ 0,0002 sur l'indice. On voit donc que dans tout réfractomètre où cette vérification n'est pas possible ou n'est pas faite il est illusoire de compter, comme le font trop volontiers les chimistes, sur la cinquième décimale de l'indice.

5. Méthode de compensation. Réfractomètre de précision, a lecture directe, de Féry (59-63). — Dans mes déterminations, j'ai plus particulièrement utilisé le

Fig. 11.

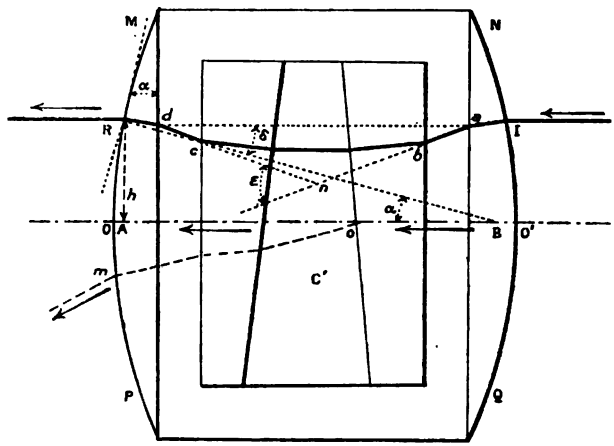


(¹) Il n'y a rien d'étonnant à ce qu'il en soit presque toujours ainsi, car, à cause du masticage au plâtre du prisme dans son support, on peut toujours craindre un léger déplacement; d'ailleurs un réglage absolu paraît particulièrement difficile.

réfractomètre de précision de Féry, c'est-à-dire une méthode de *compensation des déviations produites par un prisme liquide d'angle constant et par un prisme solide d'angle variable* (¹). Le principe de cet appareil est le suivant :

Entre une lunette L et un collimateur C peut se mouvoir perpendiculairement à l'axe optique de l'appareil une cuve creuse dont les faces transparentes sont les faces planes et parallèles de deux lentilles plan-convexes MN, PQ, à faible courbure (*fig.* 11). Dans cette première cuve

Fig. 12.



se trouve la cuve à liquide *abcd* (*fig.* 11); cette seconde cuve limite un prisme liquide C' (*fig.* 12) entre deux

(¹) Dans le premier modèle de cet appareil, on annulait en effet la déviation produite par un prisme rempli du liquide d'indice inconnu par la déviation obtenue à l'aide d'une lentille plan-convexe. L'excès de l'indice du liquide sur l'unité était alors proportionnel à la distance du centre optique de la lentille au point de cette lentille où se faisait la compensation.

prismes de verre (¹) dont les faces extérieures sont parallèles. Cette cuve à liquide est collée avec un joint insoluble dans les divers liquides étudiés et elle est montée dans une garniture métallique portant deux fentes horizontales de 3^{mm} de hauteur. Dans la partie inférieure, la cuve est remplie par un prisme solide formé du même verre que les parois et se transforme ainsi en une lame à faces parallèles.

La cuve est traversée dans cette région par la lumière qu'admet la fente inférieure de la garniture métallique.

La fente supérieure admet les rayons qui traversent le liquide ; c'est à la hauteur de cette fente que l'on doit disposer le réservoir du thermomètre coudé t (*fig.* 13) porté

Fig. 13.

par le couvercle, en verre rodé, de la cuve. L'espace compris entre les deux cuves doit toujours être rempli d'eau, ce qui se fait facilement à l'aide de l'entonnoir e.

Ce liquide ne joue aucun rôle optique dans les mesures

(¹) Crown résistant à l'action des agents chimiques.

car il forme une double lame à faces parallèles; il assure la stabilité de la température de la cuve centrale et permet de l'élever au degré désiré au moyen d'une petite lampe *l* qui chauffe un thermo-siphon.

Pour que le faisceau venant du collimateur ne soit pas dévié par l'interposition de la cuve entre le collimateur et la lunette, il faut que les centres optiques O et O′ des deux lentilles de compensation MP, NQ (*fig.* 12) se trouvent sur l'axe optique de l'appareil. Une image de la fente *b* du collimateur (*fig.* 11) est donnée alors exactement sur le réticule *b′* de la lunette L par le faisceau inférieur que transmet la lame à faces parallèles du bas de la cuve.

Si l'on introduit dans la cuve prismatique un liquide dont l'indice est, en général, différent de celui du verre, le faisceau incident donne naissance à un second pinceau de rayons déviés analogues à O′*om* (*fig.* 12) et une seconde image due au liquide pourra être amenée par le déplacement longitudinal de l'ensemble des deux cuves à coïncider avec le réticule *b* (*fig.* 11). Ceci se produira, par exemple, pour le point I de la lentille O′, le rayon émergent étant parallèle au rayon incident et à l'axe OO′ (*fig.* 12). La lumière suit d'ailleurs à l'intérieur du système optique un chemin parfaitement symétrique I*abncd*R

Si A est l'angle du prisme C′ rempli du liquide d'indice x, si N est l'indice du verre des deux prismes, disposés en sens contraire, dont la somme des angles est A, la déviation produite par l'ensemble des trois prismes est (1)

$$\varepsilon = (N - x)A.$$

(1) L'angle A est en effet *assez petit* pour que la déviation due à la cuve centrale puisse être considérée comme égale à $(x-1)A$. Il faut alors retrancher cette grandeur du double de la déviation fournie par un des prismes de verre, $\frac{A}{2}(N-1)$. On a supposé N plus grand que x.

Cette déviation est compensée par le double de la déviation δ due à l'une des lentilles compensatrices. Or cette déviation est $\delta = (N_1 - 1)\alpha$, si l'on considère qu'au point R la lentille O agit comme un prisme de petit angle α et si N_1 est l'indice du verre des lentilles. Mais la distance du point R considéré au centre optique O de la lentille est sensiblement égale à h, c'est-à-dire à $R\alpha$ en négligeant les quantités du second ordre (1). On a donc

$$(N - x)A = 2(N_1 - 1)\frac{h}{R}.$$

Donc

$$N - x = \frac{2(N_1 - 1)}{AR}h = Kh,$$

c'est-à-dire que le *déplacement à produire est proportionnel à la différence des indices du liquide et du verre constituant la cuve centrale.*

L'échelle graduée fixe, devant laquelle se déplacent le vernier v et la loupe l' (*fig.* 13) entraînés par le mouvement de la cuve, est divisée en parties égales de 1,33 à 1,59; chacune de ces parties représente une variation de 0,0025 sur l'indice. La longueur d'une division dépend du déplacement h de la cuve, lorsque celle-ci est remplie d'eau, et de la différence des indices du verre de la cuve et de l'eau.

Le vernier permet d'apprécier le déplacement de la cuve à $\frac{1}{200}$ de millimètre près, ce qui correspond à $\frac{1}{10000}$ sur l'indice. L'erreur systématique admise dans la théorie précédente est inférieure à ce chiffre.

Le réglage consiste, après avoir fait indiquer à l'appa-

(1) Dans le triangle RAB (*fig.* 12), on a en effet

$$h = BR\sin\alpha \quad \text{et} \quad BR = R,$$

rayon de courbure de la lentille.

reil au moyen du bouton B (*fig.* 13) l'indice du verre de la cuve, à amener en coïncidence l'image de la fente *b'* avec le réticule *b* de la lunette.

Pour effectuer la mesure de l'indice d'un liquide, on l'introduit alors dans la cuve centrale, on ferme la cuve avec le couvercle rodé et l'on attend que la température d'équilibre indiquée par le thermomètre *t* soit atteinte. On tourne alors le bouton B jusqu'à ce que la seconde image du réticule du collimateur formée par les rayons qui ont traversé la fente horizontale supérieure de la cuve soit au point de croisement des fils du réticule de la lunette. On lit directement l'indice sur l'échelle et le vernier de l'instrument (1).

Cet appareil permet facilement la mesure des indices pour une raie monochromatique donnée, telle que la raie D, à une unité près de la quatrième décimale.

Récemment nous avons, M. Féry et moi (34), modifié cet instrument pour qu'il puisse donner la mesure de la dispersion avec la même précision.

Nous avons donné le nom de *spectroréfractomètre* à l'appareil ainsi modifié. Il consiste, en effet, en un réfractomètre dans lequel un prisme à vision directe est placé en avant de la lentille objective qui, comme celle du collimateur, est rendue achromatique. On éclaire la fente simultanément par la lumière du sodium et par celle qui vient d'un tube à hydrogène dont on concentre les rayons à l'aide d'une lentille. La lumière homogène traverse la cuve à liquides et est décomposée par le prisme à vision directe. On obtient donc dans le champ de la lunette les quatre raies C, D, F, $H\gamma$. On connaît la dispersion du

(1) Il m'est très agréable de dire ici que les maisons C. Zeiss, d'Iéna, et Pellin, de Paris, ont bien voulu m'offrir des clichés de leurs appareils, ce dont je les remercie bien vivement.

verre de la cuve et de l'eau. On peut donc, en comparant les écarts vrais entre les indices qui se rapportent aux différentes raies, pour le verre et pour l'eau, aux écarts observés dans l'appareil pour les mêmes corps, avoir une constante caractéristique de la radiation. Il suffira alors de multiplier l'écart entre l'indice observé pour un liquide et l'écart observé pour l'eau par la constante correspondant à une raie définie pour avoir la différence entre les indices vrais du liquide et de l'eau. Pour éviter ce calcul, on peut d'ailleurs, une fois pour toutes, dresser une Table qui permettra d'avoir de suite, pour les diverses radiations, l'indice vrai lorsqu'on aura l'indice observé.

Le Tableau suivant donne par exemple le résultat de comparaisons faites avec le réfractomètre de Pulfrich (P) pour l'alcool éthylique absolu (I), une solution aqueuse de $CaCl^2$ contenant $33^g,07$ de sel pour 100^g de solution (II), la benzine pure (III) :

	t.	n_D.	n_C.	n_F.	$n_{G'}$.	Appareils.
I.....	18°,2	1,3625	1,3607	1,3658	1,3703	P.
			1,3607	1,3657	1,3705	F.
II.....	18,8	1,4185	1,4159	1,4245	1,4294	P.
			1,4159	1,4244	1,4293	F.
III.....	18,0	1,5022	1,4975	1,5141	1,5248	P.
			1,4976	1,5143	1,5250	F.

Pour faire cette comparaison, j'ai ramené les indices pour la raie D, obtenus avec l'un et l'autre instrument, à la même valeur (1).

6. Influence de la température sur l'indice de réfraction et sur la dispersion. — Afin de comparer les

(1) A cet effet, j'ai corrigé les indications de l'un d'eux de l'erreur systématique entre les deux appareils (erreur qui, nous le verrons, est environ de 0,0001 à 0,0002 pour une même température). Lorsque la cinquième décimale était supérieure ou égale à 5, j'ai forcé la quatrième d'une unité.

résultats obtenus avec les diverses méthodes précédentes, il y a lieu d'étudier maintenant la loi de variation de l'indice de réfraction n avec la température t; on devra, en effet, pour faire cette comparaison, ramener à la température de l'un des appareils, par exemple, l'indice observé à l'aide des autres à des températures différentes. Il faut donc déterminer pour chaque solution le coefficient de température.

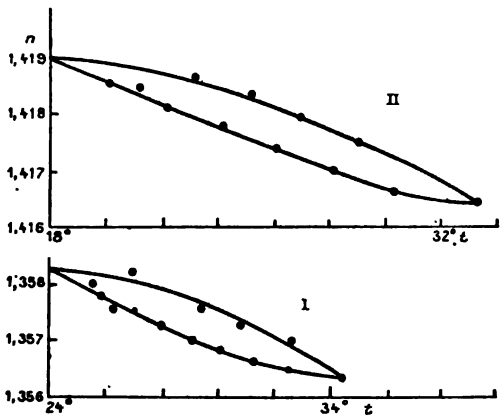
a. Réfraction. — Lorsqu'on élève la température d'un liquide ou d'une solution, son indice de réfraction diminue. La loi de variation de n avec t n'est pas linéaire et peut se représenter par une formule parabolique à deux ou trois termes. Le coefficient de température $\frac{dn}{dt}$ sera donc toujours négatif et ne sera pas constant.

Lorsque l'action de la source de chaleur aura cessé, le thermomètre plongé dans la solution continuera à monter encore très lentement, puis deviendra stationnaire avant de redescendre. Si l'on suit la marche de l'indice pendant le refroidissement on voit qu'il augmente suivant une loi parabolique, mais il y a dans cette période un retard entre les indications du thermomètre et celles de l'appareil par rapport aux valeurs de l'indice observées dans la période d'échauffement; pour une même température, on trouvera toujours un indice plus grand à l'échauffement qu'au refroidissement.

Voici quelques résultats obtenus avec le réfractomètre de Féry sur de l'eau et de l'alcool et sur deux solutions :

Solution $\frac{AzO^3Na}{H^2O}$ (*fig.* 14, I).		Solution $\frac{CaCl^2}{H^2O}$ (*fig.* 14, II).		H^2O (*fig.* 15, III).		C^2H^6O (*fig.* 15, IV)	
t.	n_D.	*t.*	n_D.	*t.*	n_D.	*t.*	n_D.
°		°		°		°	
24,0	1,3583	18,0	1,4190	17,0	1,3333	16,8	1,3633
27,0	81	23,0	86	19,0	33	19,2	24
29,5	74	25,0	83	21,5	30	21,2	19
30,8	71	27,0	79	24,0	29	23,8	10
32,5	68	29,0	74	27,0	26	25,9	1,3599
34,1	61	33,2	63	30,2	22	28,5	86
32,4	63	30,0	66	31,5	18	26,0	95
31,2	65	28,0	70	28,4	21	24,0	1,3603
30,0	67	26,0	74	26,2	23	22,2	11
29,0	69	24,0	78	23,7	26	20,3	19
28,0	71	22,0	81	21,6	28	18,8	26
26,5	75	19,0	85	19,0	31	16,5	34
26,0	78	17,5	89	17,2	32		
25,5	80						

Fig. 14.

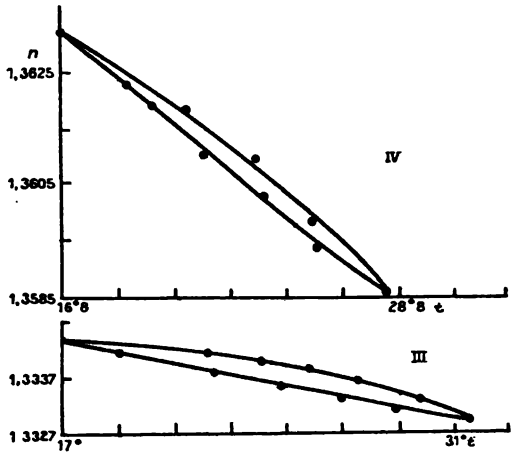


Les courbes (*fig.* 14 et 15) representent ce phénomène et permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° Cet effet de retard paraît général pour tous les liquides simples ou complexes. Il s'explique, à mon avis,

par une inégalité dans la répartition des températures, la cuve centrale s'échauffant moins vite et se réchauffant au

Fig. 15.



contraire plus lentement qu'elle ne devrait le faire à cause du mode de chauffage par l'extérieur. Cet effet tend bien en réalité à disparaître quand on revient à la température ambiante; mais en somme, à cause de la variation de la température extérieure dans la plupart des cas, il est, en général, impossible de dire si l'état initial correspond à l'état final ou s'il y a un résidu; un effet résiduel ne pourrait d'ailleurs être dû qu'au verre;

2° Le retard maximum paraît plus grand pour une solution saline que pour un liquide simple, attestant sans doute ainsi l'influence du corps dissous;

3° Malgré la complexité de ces résultats, il sera néanmoins possible de définir pratiquement un coefficient de variation de l'indice avec la température.

L'expérience montre, en effet, que, si l'on joint par une droite les deux points extrêmes du cycle, cette droite re-

présente, aux erreurs près admises dans les mesures, la variation moyenne de l'indice; il sera suffisant de considérer le coefficient de température moyen défini par le coefficient angulaire de cette droite. La manière la plus simple et la plus rapide de déterminer ce coefficient sera d'utiliser la période d'échauffement de la solution;

4° L'eau est le liquide qui varie le moins d'indice avec la température : les solutions salines aqueuses auront donc un coefficient de température supérieur à 0,0001 par degré centigrade; de même pour les solutions alcooliques on aura $\frac{dn}{dt} > 0{,}0004$. On voit donc combien il est important de n'opérer que lorsque le régime calorifique est bien assuré et bien défini.

b. Dispersion. — Si l'on ne peut dire d'une manière absolue que la dispersion ne change pas avec la température, on peut certainement affirmer que pour des écarts assez faibles de température (8° à 24°) la variation est peu sensible.

Le Tableau suivant obtenu avec le réfractomètre de Pulfrich en fournit une preuve :

Corps.	t.	n_D.	Dispersions. D — C.	F — D.	G′ — D.
	°				
H^2O	18,6	1,3330	0,00183	0,00411	0,00732
»	14,9	1,3333	182	411	732
»	10,1	1,3337	183	411	733
C^2H^6O.....	15,2	1,3639	0,00176	0,00431	0,00779
»	11,5	1,3653	178	433	781
Solution NaCl.....	18,2	1,3679	0,00217	0,00498	0,00897
$p = 20$ pour 100.....	8,5	1,3692	218	500	898
Solution SO^4Am^2....	15,0	1,3917	0,00209	0,00474	0,00841
$p = 38{,}37$ pour 100...	9,3	1,3925	211	475	843
Solution KI.....	18,8	1,3854	0,00281	0,00671	0,01232
$p = 32{,}06$ pour 100...	15,0	1,3860	283	673	1231
» ...	10,1	1,3867	281	672	1229
Solution Al^2Cl^6.....	18,8	1,3757	0,00224	0,00509	0,00911
$p = 13{,}86$ pour 100...	15,0	1,3762	225	511	911
» ...	10,1	1,3766	225	511	911

L'explication de ce résultat est assez simple. Les variations des indices avec la température pour deux radiations, même aux limites du spectre visible, sont peu distinctes et leur différence, qui représente la variation de la dispersion, ne peut donc être que très petite pour de faibles écarts de température.

7. Étude expérimentale du réfractomètre de Féry au point de vue de la réfraction. — Pour déterminer un grand nombre d'indices de réfraction, il était indiqué d'employer le réfractomètre à lecture directe, en ayant soin, d'ailleurs, de vérifier son exactitude pour toute l'étendue de sa graduation. J'ai pu ainsi faire une comparaison intéressante entre les diverses méthodes décrites précédemment.

a. Comparaison du réfractomètre de Féry et du réfractomètre de Pulfrich. — Ainsi que je l'ai déjà indiqué, dans l'emploi du réfractomètre de Pulfrich, il y a lieu d'écarter un certain nombre de causes d'erreur. Il faut se méfier, en particulier, de l'évaporation de la solution, et, ainsi que le montre l'exemple suivant, cet inconvénient ne paraît pas exister avec l'appareil de Féry :

Temps 31 août 1905.		Féry. t.	Féry. n_D.	Pulfrich. t.	Pulfrich. n_D.	
	h m	°		°		
1h30m	1.30..	18,5	1,3609	18,4	1,3609	cuves ouvertes.
1h45m	3.....	18,5	1,3608	18,5	1,3612	cuves fermées.
	4.45..	18,6	1,3608	18,6	1,3614	

Ce défaut corrigé, j'ai pensé que la façon la plus rigoureuse de comparer les deux appareils était de les amener aussi exactement que possible à la même température, de façon à ne faire intervenir que très peu ou pas du tout l'influence du coefficient de température. A cet effet le même courant d'eau circulait constamment dans les deux appareils. Malgré cela, bien que les thermomètres de chaque appareil marquassent la même température dans

l'eau de sortie, je n'arrivais pas au même état calorifique stationnaire dans chaque appareil, même après une heure d'attente.

Quelle que soit la cause de cette anomalie, le liquide placé dans la cuve du réfractomètre de Féry obéit suffisamment vite à l'action du courant d'eau ; quelques centimètres cubes de liquide sont nécessaires pour la mesure. Au contraire, si l'on opère à la température ambiante, on peut prendre plus de liquide : lorsqu'on a obtenu l'équilibre de température, une petite variation sur la température dans le réfractomètre de Féry aura beaucoup moins d'influence que dans le réfractomètre de Pulfrich qui contient peu de liquide; c'est ce que l'expérience confirme.

Voici quelques résultats obtenus avec ce mode opératoire :

		Pulfrich (1).		Féry.		
Corps.		t.	n_D.	t'.	n_D.	n_D Pulfrich ramené à t'.
	Pour 100	°		°		
H^2O.....		8,6	$1,3338_2$	10,0	1,3337	1,3338
C^2H^6O.....		8,0	$1,3666_2$	9,0	1,3663	1,3662
Solution NaCl.....	20	8,5	$1,3691_7$	10,0	1,3690	1,3690
» Al^2Cl^6....	13,86	8,0	$1,3767_6$	10,0	1,3767	1,3765
» $CaCl^2$.....	33,07	8,1	$1,4203_7$	9,0	1,4203	1,4202

Les mesures faites avec le réfractomètre de Pulfrich ont été, bien entendu, corrigées de l'erreur systématique due à la non-coïncidence des zéros du vernier et du cercle gradué (2).

Les comparaisons ne sont d'ailleurs pas moins bonnes

---

(1) J'indique en caractères plus petits le 5e chiffre décimal de l'indice donné par les tables. Il n'a aucune autre signification que celle d'une simple indication permettant de forcer ou non le 4e chiffre.

(2) Les indices et dispersions du verre très réfringent du réfractomètre de Pulfrich (flint dense Schott, d'Iéna) sont, pour le modèle employé :

Nd.	C — D.	D — Tl.	D — F.	D — G'.
1,6210	0,00488	0,00549	0,01227	0,02274

quand on opère à des températures plus élevées en déterminant avec soin le coefficient moyen de température et en faisant la correction nécessaire.

Corps.	Pour 100	Pulfrich. t.	Pulfrich. n_D.	Féry. t'.	Féry. n_D.	n_D Pulfrich ramené à t'.
		°		°		
H^2O.....		18,6	1,333$0_3$	19,5	1,3329	1,3329
Solution KCl.....	23,57	18,6	1,366$0_7$	19,6	1,3660	1,3659
» $BaCl^2$....	19,54	18,7	1,365$7_1$	18,7	1,3658	1,3657
» $CaCl^2$....	33,07	18,4	1,418$5_7$	20,5	1,4182	1,4181
» Al^2Cl^6....	14,40	18,7	1,376$6_7$	18,2	1,3767	1,3766
» $SnCl^4$....	20,67	18,6	1,360$9_4$	18,2	1,3609	1,3609
» K^4FeCy^6..	13,23	18,2	1,316$0_3$	18,2	1,3610	1,3610

Si remarquable que soit cette concordance de résultats j'ai cru utile de vérifier, par comparaison avec la méthode d'autocollimation, que la constante de l'appareil de Féry est bien la même dans toute l'étendue de la graduation.

b. Vérification du réfractomètre à l'aide de la méthode d'autocollimation. — J'ai d'abord mesuré les constantes optiques du verre de la cuve du réfractomètre (crown léger Parra-Mantois, de Paris).

N_D.	A' — D.	C — D.	F — D.	G' — D.
1,5126	0,00559	0,00257	0,00612	0,01106

D'ailleurs la cuve dont je m'étais servi initialement ayant été mise, au bout de quelque temps, hors d'usage, j'ai fait de nouvelles déterminations avec la deuxième cuve, de même verre, pour m'assurer que les anciennes mesures correspondaient bien aux nouvelles, pour des liquides identiques.

Pour avoir les indices de quelques liquides par la méthode d'autocollimation j'ai utilisé le verre suivant (flint lourd Parra-Mantois) :

N_D.	C — D.	F — D.	G' — D.
1,6159	0,00481	0,01201	0,02219

Le Tableau suivant donne les indices obtenus par la méthode absolue et par le réfractomètre de Féry, à la même température :

Corps.	t.	$\frac{dn}{dt}$.	Méthode d'auto-collimation.	Réfracto-mètre de Féry.
	°			
H^2O.....	20,0	—0,00010	1,3329	1,3330
Solution $ZnBr^2$....	20,0	—0,00026	1,4111	1,4111
» $S^2O^3Na^2$..	20,9	—0,00019	1,4322 1,4320	1,4320

CHAPITRE II.

Mesure des densités. Titrage des dissolutions.

1. Mesure des densités. — Je n'insisterai pas beaucoup sur le principe des diverses méthodes que j'ai employées, entre autres : méthode du flacon, méthode de la balance aérothermique de Collot; elles sont trop classiques pour qu'il soit utile de les décrire longuement. J'indiquerai néanmoins quelques détails qui ont leur importance pour montrer que j'ai toujours réalisé les mesures de densité à une température aussi voisine que possible de la température à laquelle les indices ou la dispersion étaient déterminés.

a. Méthode du flacon. — Elle a été surtout employée lorsque je me servais du réfractomètre de Pulfrich pour mesurer les indices. Les flacons employés avaient une capacité d'environ 11^{cm^3}. Ils étaient placés dans un vase qui recueillait l'eau des conduites lorsqu'elle avait circulé autour du prisme du réfractomètre et à l'intérieur de la cuve à liquides.

Un thermomètre plongé dans ce vase indiquait une température toujours très voisine de celle de la cuve du réfractomètre (écart maximum $0°,3$ à $0°,5$). J'ai utilisé cette méthode pour vérifier la seconde, chaque fois que

l'on pouvait craindre, malgré les précautions prises, l'influence de l'évaporation.

Toutes corrections faites, la densité vraie (l'eau considérée à + 4°) est connue avec une approximation de 1 à 2 unités du quatrième ordre décimal (1).

b. Méthode de la balance aérothermique. — Elle a été principalement appliquée lorsque le réfractomètre de Féry était employé pour la mesure de l'indice. On sait qu'avec cette balance, on peut avoir directement la densité d'un liquide par rapport à celle de l'eau à la même température, prise comme unité. Si la température vient à varier, il est nécessaire de faire des corrections pour tenir compte de cette variation, car le flotteur en verre de volume connu et très voisin de 10^{cm^3} ne déplace un poids d'eau défini qu'à une température également définie. Pour éviter tout calcul, j'ai la plupart du temps opéré comme suit. Pour faire les déterminations de l'indice et de la densité à des températures identiques et peu variables pendant un long laps de temps, j'ai disposé les appareils dans une cave. Cette cave avait, au cours de l'année, plusieurs régimes assez réguliers de température pendant lesquels j'ai surtout expérimenté. J'ai également travaillé dans le laboratoire dans une salle où l'on pouvait retrouver ces régimes de températures de 13°, 15°, 18° et 22°. Pour chaque température précitée, j'avais fait construire un flotteur spécial en verre plein qui, dans l'eau, avait toujours sa poussée compensée par le premier cavalier, pesant 10^g environ (2).

De la sorte, j'avais toujours directement, à chacune de

(1) La densité vraie D est donnée par : $D = D_1 d - a(D_1 - 1)$, D_1, densité approchée, d, densité de l'eau à $t°$; $a = 0{,}00129$. La correction sur les poids n'intervient pas.

(2) Il suffisait d'enlever un peu de verre au flotteur en le limant, ce qui changeait son volume; néanmoins, en agissant sur le fil de platine, le poids du flotteur augmenté de celui du fil restait constant.

ces températures, la densité des solutions en supposant la densité de l'eau égale à 1. J'en déduisais, à l'aide des tables de densité de l'eau à diverses températures, la densité vraie avec une erreur absolue dont la valeur moyenne était 0,0003, la limite inférieure 0,0002 et la limite supérieure, plus rarement atteinte, 0,0005. La balance fut, d'ailleurs, vérifiée au milieu de mes mesures.

Les flacons contenant les solutions étaient laissés un certain temps dans la salle de mesures. De sorte que la température s'équilibrait parfaitement, et, au moment de la détermination de la densité, il suffisait de prendre la température dans l'éprouvette contenant le liquide et le flotteur : on la contrôlait au besoin à l'aide de thermomètres plongeant dans des flacons pleins d'eau qui séjournaient dans la pièce. J'ai toujours ramené la valeur de l'indice à la température qui correspondait à la détermination de la densité.

2. Titrage des solutions. — Le titrage des dissolutions est une opération délicate. Seuls les titrages par pesée directe du corps dissous et de la dissolution permettent d'avoir une grande précision. Il est malheureusement parfois difficile d'opérer ainsi, car on n'a pas toujours des corps bien définis (qu'ils soient anhydres ou cristallisés) ni très purs, ni très secs. J'ai employé ce procédé de titrage chaque fois qu'il a été possible de le faire.

Pour effectuer ces pesées, j'ai employé, suivant la quantité de matière mise en jeu : une balance de Deleuil de 10^{kg} au centigramme, une balance Collot de 1^{kg} au $\frac{1}{10}$ de milligramme; j'ai utilisé également, pour faire quelques vérifications, le modèle, que Curie avait fait récemment réaliser, de 3^{kg} sensible au milligramme, modèle d'une utilité incontestable pour la préparation de solutions titrées. Dans toutes mes autres déterminations, je me suis servi

avec le plus grand profit d'une balance Curie de 200^{g}, sensible à $0^{mmg},1$, précieuse à cause de la rapidité avec laquelle elle permet de faire une pesée, même d'un corps absorbant l'humidité.

Une première opération nécessaire, dans tous les cas d'ailleurs, est de procéder à une purification ultime de la matière, achetée déjà chimiquement pure. En général, pour les sels, il suffit de procéder à quelques cristallisations successives. Mais parfois, même après un pareil traitement, on n'arrive pas rigoureusement au même résultat si l'on titre, en solution, l'acide ou la base du sel. Cela peut provenir : d'une incertitude souvent très différente sur le titrage de l'acide ou celui de la base; d'une impureté qui résiste à la purification (1), et il est heureux, à ce point de vue, que l'indice de réfraction soit une constante physique assez peu sensible à une telle influence; enfin, on peut supposer que la solution est légèrement décomposée ou dissociée chimiquement, à moins que des combinaisons plus ou moins stables ne s'y forment à l'état soluble.

Dans le cas d'un titrage par pesée, j'opérais sur un volume de 50^{cm^3} environ, lorsqu'il s'agissait de réaliser une seule solution d'un corps. Lorsque je voulais faire plusieurs solutions d'un même corps, j'opérais en prenant une solution type. Lorsque je me proposais de partir de la solution saturée d'un sel, je restais, en réalité, pour la solution type, un peu au-dessous de la concentration maximum, car les solutions salines saturées sont trop

(1) Pour ne donner qu'un exemple, le sulfate de cuivre chimiquement pur du commerce est acide; alors que le rapport calculé

$$\frac{SO^4}{Cu} = 1,52,$$

un échantillon de SO^4Cu pur a donné 1,58, et bien essoré et desséché 1,52; un autre échantillon m'a donné : première cristallisation, 1,65, quatrième cristallisation, 1,57.

difficiles à manier par ce fait qu'elles abandonnent facilement le sel dissous, même s'il n'y a pas d'abaissement sensible de température.

Cette solution initiale était préparée en assez grande quantité et titrée, s'il était possible, par pesée directe du sel et de la dissolution, sinon par un procédé analytique. Le titre était vérifié par une évaporation lente à siccité d'un certain poids de la solution pour un sel anhydre ou bien par une analyse chimique faite sur un certain poids de la solution, ce qui est plus précis que d'opérer sur un certain volume.

Autant de solutions intermédiaires étaient obtenues en mélangeant à 10, 20, 30, ... parties de la solution type, 90, 80, 70, ... parties d'eau (ou de solvant, si la dissolution initiale avait été faite dans un autre liquide que l'eau). Ce mélange était fait à l'aide de burettes, et l'on pouvait s'en tenir à l'opération faite en volume, qu'on amenait, par connaissance de la densité, à être équivalente à l'opération faite en poids. Cette dernière manière d'opérer est néanmoins la plus précise et, malgré sa longueur, je l'ai souvent employée.

Le Tableau suivant montre, pour des solutions de KCl, le faible écart entre les résultats des deux manières d'opérer :

Titrage de la solution type de KCl.

		g	Pour 100.	
1° Titrage par pesée directe	Poids de KCl dissous.	201,29	24,25	
	» la solution..	830,00		
2° Titrage par évaporation	Poids de la solution .	11,6874	24,25	24,27
	» KCl.....	2,8346		
	Poids de la solution .	11,6742	24,30	
	» KCl.....	2,8370		

Titre adopté (*moyenne*) : 24,26 pour 100.

Solutions dérivées.

Dans la colonne 1 se trouvent les volumes de la solution-type v; la colonne 2 contient les titres des dissolutions dérivées d'après les pesées directes, la colonne 3, les titres d'après le volume et la densité d, par application de la relation :

$$\text{titre de la solution dérivée} = 24,26\ \frac{v\,d}{v\,d + (100 - v)\,d'},$$

d' densité du solvant.

1.	2. Pour 100.	3. Pour 100.	1.	2. Pour 100.	3. Pour 100.
cm³			cm³		
10	2,77	2,78	60	15,42	15,43
20	5,49	5,48	70	17,74	17,74
30	8,10	8,09	80	19,97	19,97
40	10,61	10,61	90	22,14	22,14
50	13,06	13,06	100	24,26	

Il y a lieu de dire ici que le *titre* précédemment considéré est donné par la *teneur en grammes de sel pour* 100^{g} *de la solution*. Mais nous le représenterons aussi, par la suite, par la *concentration en grammes de sel par litre de solution,* ou encore en molécules-grammes par litre (¹).

J'opérais, en général, sur un poids total de 100^{g} pour chaque solution : je diminuais ainsi les chances d'erreur. Il y a lieu de bien faire attention à ce que les liquides soient intimement mélangés et il y a lieu d'agiter quelque temps la solution dérivée pour activer et assurer le mélange. Il faut se méfier également des différences de concentration amenées par des variations de température ou par évaporation. Je n'opérais, en général, que dans des flacons fermés par des bouchons rodés à l'émeri; mais cette précaution est tout juste suffisante si l'on a, par exemple, des solutions alcooliques, et il ne faut pas s'y fier, d'une manière absolue, dans le cas de certaines dis-

(¹) Il est facile de passer d'une définition à l'autre. Si p est le titre, c'est-à-dire le nombre de grammes du corps dissous dans 100^{g} de solution de densité D, la concentration est $10pD$ grammes de sel par litre de solution.

solutions aqueuses. Aussi n'ai-je jamais opéré qu'avec des dissolutions récemment préparées.

La précision obtenue sur la concentration ne peut guère être fixée que dans chaque cas particulier. Elle peut atteindre quelques dix-millièmes ou $\frac{1}{1000}$ dans le cas de la pesée directe. Elle est bien moindre dans le cas de l'analyse chimique, de l'ordre de quelques millièmes, pour les meilleurs dosages (1). Souvent elle est bien inférieure et quelquefois elle atteint péniblement 1 pour 100.

Il y a lieu de conclure que la concentration d'une solution est moins bien connue que son indice ou sa densité et que la plus grande erreur dans mes résultats vient de la détermination de cette dernière grandeur lorsque j'ai dû avoir recours à l'analyse chimique.

DEUXIÈME PARTIE.

ÉTUDE DE LA RÉFRACTION DES SOLUTIONS ET DES CORPS DISSOUS.

CHAPITRE I.

Lois générales exprimant la relation entre l'indice de réfraction d'un corps et sa densité.

1. Loi de Gladstone (Beer et Landolt) $\frac{n-1}{d} = \text{const.}$ (69). — Si l'on admet cette hypothèse, qu'un milieu transparent est constitué par des molécules réfringentes réparties dans un milieu identique à l'éther du vide, l'excès de l'indice de réfraction du milieu sur celui du vide, $n-1$, est nécessairement proportionnel au nombre de molécules,

(1) *Voir* dans le Tableau, p. 228, les erreurs relatives sur la concentration pour KCl et SO^4H^2.

donc à la densité d du corps. Comme d'ailleurs le volume spécifique $v = \frac{1}{d}$, on a aussi bien : $(n-1)v = \text{const.}$ (1). On peut encore envisager cette loi comme la conséquence de la considération théorique suivante : le *retard optique*, apporté à la propagation de la lumière par la matière d'indice n, par rapport au vide, est $(n-1)e$, pour une épaisseur e de cette matière traversée par les rayons lumineux. Pour une substance homogène, de densité d, où les molécules sont supposées symétrique-

---

(1) Sans compter la formule $\frac{n^2-1}{d} = \text{const.}$, aujourd'hui considérée comme insuffisante, de nombreux auteurs en ont proposé d'autres plus ou moins empiriques dont les résultats ne sont pas plus simples que ceux obtenus par les lois de Gladstone et de Lorentz.

Formules de Ketteler (91), (92) :

1° $\frac{n^2-1}{d}(1-\beta d-\gamma d^2-\delta d^3-\varepsilon d^4) = C$; d, densité; β, γ, δ, ε, constantes.

2° $(n^2-1)(v-\beta) = C(1-\alpha e^{-kt})$; $v = \frac{1}{d}$, volume spécifique de la substance à la température t; β, partie du volume v réellement occupée par la matière; C, α, k, constantes.

3° $\frac{n^2-1}{n^2+x}\frac{1}{d} = \text{const.}$; x étant un nombre à déterminer empiriquement pour chaque substance.

Formule d'Hibbert (82) : $(n^2-1)(v-\beta) = \text{const.}$

Formule de Johst (87) : $\frac{\sqrt{n}-1}{d} = \text{const.}$

Formule d'Eykman (57) : $\frac{n^2-1}{n^2+0,4}\frac{1}{d} = \text{const.}$

Formule d'Edwards (56) : $\frac{n-1}{nd} = \text{const.}$, etc.

Je dois dire que, dans mes recherches, la formule

$$\frac{n^2-1}{(n^2+1)d} = \text{const.}$$

m'a parfois donné des résultats qui, à l'ordre de grandeur près, mènent aux mêmes conclusions que la loi de Lorentz.

ment réparties, on peut considérer que, dans un cylindre de longueur e et de section normale s, le nombre des molécules de masse M a pour valeur : $m = \frac{sed}{M}$. Donc :

$$(n-1)e = \frac{n-1}{d}\frac{mM}{s} \qquad \text{ou} \qquad \frac{n-1}{d} = (n-1)\frac{e}{m}\frac{s}{M}.$$

Comme pour une même surface s, m variera proportionnellement à e, $\frac{n-1}{d}$ sera constant pour un même corps.

2. Loi de Lorenz (101) et de Lorentz (102) :

$$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \text{const.}$$

— Dans un premier Mémoire, Lorenz avait cherché, en s'appuyant sur une théorie personnelle de la lumière, à établir une relation entre n et d à diverses températures et pour des états physiques différents. Il n'avait pour cela tenu compte que de l'indice de réfraction absolu, réduit à une longueur d'onde infiniment grande, et avait trouvé que, pour les corps isotropes, cette quantité, désignée par A, était donnée par l'équation

$$\frac{A^2-1}{A^2+2}v = P\left(1-\frac{a^2}{v^2}\right),$$

v étant le volume de l'unité de poids du corps, P et a des constantes pour les variations de température et de volume. Lorenz admettait d'ailleurs que les corps étaient composés de molécules séparées par des intervalles dans lesquels la vitesse de la lumière égalait celle qu'elle a dans le vide, intervalles non influencés par les variations de t et de v. .

Ce résultat ne dépend pas de la forme de la molécule et, pour en tenir compte, Lorenz a reconnu que le calcul ne donnait de résultat simple que dans le cas de mo-

lécules sphériques; il a trouvé pour l'indice n, correspondant à une longueur d'onde quelconque λ, la relation

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}v = \frac{n'^2-1}{n'^2+2}v'\left(1+\frac{n'^2-1}{n'^2+2}\,\frac{16\pi^2}{5}\,\frac{\varepsilon^2}{\lambda^2}\right),$$

en supposant que la vitesse de la lumière est toujours la même à l'intérieur des surfaces sphériques qui limitent les molécules, en appelant n' l'indice de réfraction de la molécule, v le volume de l'unité de poids du corps, v' le volume de l'unité de poids des molécules de rayon ε.

La constance du premier membre de l'équation, établie par l'expérience, permet à Lorenz de conclure que les propriétés optiques des molécules sont, à un degré remarquable, indépendantes des variations de température, de poids spécifique et d'état physique.

Lorentz (103) déduit une relation identique en s'appuyant sur la théorie électromagnétique de la lumière. Plus tard, le même savant établit la formule $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$ dans la théorie des électrons. Nous verrons plus loin la démonstration de la formule de Lorentz dans cette nouvelle théorie.

On peut cependant, en s'appuyant sur les idées de Clausius et de Sir W. Thomson relatives aux diélectriques, donner une démonstration très [illegible] de la loi de Lorentz. Cette démonstration a été [illegible] récemment par M. Sagnac (120).

Clausius suppose qu'un diélectrique est formé d'un ensemble de petites sphères conductrices [illegible] les particules matérielles, séparées par des [illegible] vides de matière.

[illegible] une sphère diélectrique de volume [illegible] contenant un grand nombre de sphères conductrices [illegible] dans un champ électrique. Le volume [illegible] de ces sphères est g [illegible] g est [illegible] de volume du diélectrique occupée par l'ensemble des sphères

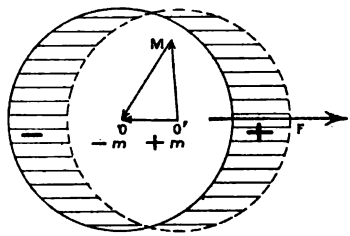
élémentaires que renferme cette unité de volume. Chaque sphère élémentaire, dont le rayon est considéré comme petit vis-à-vis de ses distances aux sphères voisines, s'électrise par influence; elle acquiert un *moment électrique* élémentaire qu'on peut calculer comme si cette sphère existait seule dans le champ électrique F *supposé uniforme* dans un volume comparable à celui de la sphère élémentaire. On démontre que le moment élémentaire d'une sphère conductrice a pour valeur $\frac{3}{4\pi}$F par unité de volume(1). Pour la sphère diélectrique le moment sera donc

$$M = \frac{3}{4\pi} F g V. \tag{1}$$

(1) En effet :

La couche électrique d'influence prise par une sphère dans un champ uniforme F est une *couche de glissement* ainsi définie : on imagine

Fig. 15 *a*.



le volume v de la sphère uniformément électrisé; soit ρ la densité cubique de cette électrisation; la quantité d'électricité totale est

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho,$$

si r désigne le rayon de la sphère. On suppose la sphère O ainsi électrisée négativement (charge $-m$) et l'on imagine une seconde sphère identique mais positive (charge $+m$) obtenue en faisant glisser très peu la première sphère, le centre O venant en O' dans le sens du champ influençant F. Pour que la couche d'influence définie par la superposition des deux sphères positive et négative représente la couche produite par l'influence, il faut qu'elle produise en un point M quelconque

La théorie des diélectriques de Sir W. Thomson, où le diélectrique est considéré comme continu et caractérisé par sa constante diélectrique K, conduit d'autre part à la valeur du moment (1)

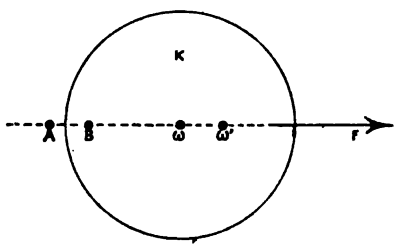
$$M = \frac{3}{4\pi} F \frac{K-1}{K+2} V. \qquad (2)$$

---

de l'intérieur de la sphère un champ — F égal et opposé au champ influençant de manière que le champ soit nul partout à l'intérieur de la sphère. Or la masse négative agit seulement par la masse $\frac{4}{3}\pi\overline{OM}^3\rho$ intérieure à la sphère de rayon OM et produit en M le champ $\frac{4}{3}\pi\overline{MO}.\rho$ dirigé suivant MO. La masse positive produit de même le champ $\frac{4}{3}\pi\overline{O'M}.\rho$ dirigé suivant O'M. La couche de glissement produit donc en M le champ résultant des deux préeédents, c'est-à-dire $\frac{4}{3}\pi\overline{O'O}.\rho$ dirigé suivant O'O, c'est-à-dire en sens contraire de F. Il faut que ce champ ait la grandeur de F. Donc $\overline{O'O}\rho = \frac{3}{4\pi}$ F. Enfin le moment de la sphère est celui du double point (O, O') formé par les masses $-m$ et $+m$ distantes de $\overline{OO'}$; c'est $m.\overline{OO'}$, et, par unité de volume, c'est $\overline{OO'}.\rho$, donc $\frac{3}{4\pi}$ F.

(1) Une sphère formée d'un diélectrique de constante spécifique K et placée dans un champ électrique inducteur uniforme F se polarise

Fig. 15 *b*.



de manière à se recouvrir d'une couche superficielle de polarisation qu'on peut représenter par une couche de glissement comme dans le cas d'une sphère conductrice. Le double point électrisé équivalent pour les actions électriques à la couche d'influence est formé par une masse $-\mu$ placée au centre ω de la sphère et une masse $+\mu$ placée au

On a donc, en identifiant les deux valeurs (1) et (2) de M :

$$g = \frac{K-1}{K+2} \quad (1).$$

Si le diélectrique est comprimé ou dilaté sans changement de température, et si l'on admet qu'il reste formé des mêmes particules élémentaires seulement plus rapprochées ou plus écartées, il y a simplement variation de g proportionnellement à la densité d du diélectrique. Le rapport

$$u = \frac{g}{d} = \frac{K-1}{K+2}\,\frac{1}{d}$$

demeure constant. La constante u de Clausius représente le volume total de sphères élémentaires qui se trouvent dans l'unité de masse du diélectrique.

Si l'on considère avec Maxwell que, pour une longueur d'onde infinie,

$$K = n^2, \qquad (3)$$

centre ω' de la sphère transportée de $\omega\omega'$ dans le sens du champ F. Comme pour une sphère conductrice on démontre que ce double point produit, à l'intérieur de la sphère, un champ uniforme de sens $\omega\omega'$ et de grandeur $\frac{4}{3}\pi\overline{\omega'\omega}\rho = \frac{\mu\overline{\omega'\omega}}{r^3}$, r étant le rayon de la sphère.

Au point A sur le diamètre $\omega\omega'$ à l'extérieur et près de la sphère le double point produit le champ $\frac{\mu}{\overline{A\omega}^2} - \frac{\mu}{\overline{A\omega'}^2} = \Delta\frac{\mu}{r^2} = \frac{2\mu}{r^3}\Delta r = \frac{2\mu\overline{\omega'\omega}}{r^3}$.

Exprimons que le flux d'induction se conserve de A où le champ est $F + \frac{2\mu\overline{\omega'\omega}}{r^3}$ en B, point intérieur voisin de A, où le champ est $F - \frac{\mu\overline{\omega'\omega}}{r^3}$. On a :

$$F + \frac{2\mu\overline{\omega'\omega}}{r^3} = K\left(F - \frac{\mu\overline{\omega'\omega}}{r^3}\right).$$

D'où, pour le moment de la sphère de volume $V = \frac{4}{3}\pi r^3$, la valeur

$$M = \mu\overline{\omega'\omega} = \frac{3}{4\pi}V\frac{K-1}{K+2}F.$$

(1) La formule dite de *Clausius-Mossotti* dérive de celle-ci; elle donne $K = \frac{1+2g}{1-g}$.

on a alors la formule

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}=\text{const.}$$

3. Loi des mélanges. — Si l'on considère un liquide d'indice n_1, dont on mélange un volume v_1 à un volume v_2 d'un autre liquide d'indice n_2 sans action chimique possible, on peut penser que l'indice n_0 du mélange des liquides sera donné par la formule suivante, tirée de la règle d'alliage :

$$(4)\qquad (n_1-1)v_1+(n_2-1)v_2=(n_0-1)(v_1+v_2).$$

Mais, en réalité, il n'en est rien, car le volume V du mélange est en général supérieur ou inférieur à la somme des volumes v_1 et v_2.

Wallot (138) paraît être le premier qui ait établi théoriquement la véritable loi. Ainsi que je le démontrerai, elle découle de la relation

$$(5)\qquad n-1=n_e-1+n_s-1,$$

n étant l'indice du mélange, n_e et n_s les indices des corps à l'état mélangé. En multipliant (5) par V et en admettant la validité de la loi de Gladstone, on a :

$$(n-1)V=(n_e-1)V+(n_s-1)V,$$
$$(n_e-1)V=(n_1-1)v_1,\quad (n_s-1)V=(n_2-1)v_2,$$

v_1 et v_2 étant les volumes occupés à l'état ordinaire par les corps dont les indices sont, à cet état n_1 et n_2,

$$(6)\qquad (n-1)V=(n_1-1)v_1+(n_2-1)v_2\ (^1),$$

(1) Dans le cas d'une contraction, le coefficient de contraction c étant égal à $c=\frac{v_1+v_2-V}{v_1+v_2}$, la formule (6) peut s'écrire

$$(n_0-1)\frac{V}{1-c}=(n_1-1)v_1+(n_2-1)v_2.$$

ou, si l'on transforme cette formule en y introduisant les poids p_1, p_2 des constituants et $P = p_1 + p_2$ du mélange :

$$(7) \qquad P\frac{n-1}{D} = p_1\frac{n_1-1}{d_1} + p_2\frac{n_2-1}{d_2}.$$

Si l'on prend comme définition du premier réfringent $\frac{n^2-1}{d}$, ou $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$, la loi des mélanges pourra avoir encore l'une des deux formes suivantes :

$$(8) \qquad P\frac{n^2-1}{D} = p_1\frac{n_1^2-1}{d_1} + p_2\frac{n_2^2-1}{d_2},$$

$$(9) \qquad \frac{P}{D}\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{p_1}{d_1}\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} + \frac{p_2}{d_2}\frac{n_2^2-1}{n_2^2+2}\ (^1).$$

La vérification de la loi des mélanges sous la forme (8) est due à Hœk (**37**), puis à Schrauf (**121**) qui remplaça l'indice n par la constante A de la formule de Cauchy. Landolt (**94**) vérifia la formule (7) avec des mélanges d'alcools et d'acides, Damien (**41**) avec des mélanges d'eau et de glycérine. Wüllner (**143**) avec des mélanges d'eau et de glycérine, d'alcool et de sulfure de carbone, puis Schütt (**122**), à l'aide de mélanges d'alcool propylique et de bibromure d'éthylène, confirmèrent ce fait que les écarts observés entre le calcul et l'expérience étaient supérieurs aux erreurs d'observation : la formule (9) leur paraît d'ailleurs plus exacte.

De Kowalski et de Modzelewski (**93**) confirment les formules (7) et (9) pour des mélanges de C^2H^6O et C^6H^6, C^2H^6O et $C^6H^5-CH^3$, ou de même que Zitowitsch (**37**), pour $CHCl^3$ et $C^4H^{10}O$. Leduc (**100**) trouve que l'égalité (7) est applicable aux mélanges d'eau et d'alcool tandis que Van Aubel (**129**) montre que les observations de Drude (**51**) et les siennes (**128**) sur l'eau et l'acétone ou l'aldéhyde et de Johst (**87**) sur l'aniline

(1) On trouvera une démonstration de cette formule page 212.

et l'alcool ne la vérifient pas. Récemment Mlle Ida F. Homfray (**85**) a cependant trouvé une bonne vérification de la loi des mélanges, en particulier pour l'acétone et l'eau, à l'aide de la formule (9).

Pülfrich (**113**) a admis que la variation relative de volume de la dissolution n'est pas égale à la variation relative de l'indice comme le suppose la loi des mélanges. En définissant le coefficient de contraction ou de dilatation c comme nous l'avons déjà fait,

$$c = \frac{v_1 + v_2 - V}{v_1 + v_2},$$

en appelant η le coefficient de variation de l'indice donné par la relation

$$\eta = \frac{(n-1)-(n_0-1)}{n-1},$$

dans laquelle n est l'indice vrai de la dissolution et n_0 l'indice calculé par la formule (4), le coefficient η serait proportionnel au coefficient c; $\eta = a\,c$.

La loi des mélanges devient alors, dans le cas d'une contraction de volume,

$$(10) \qquad P\frac{n-1}{D}\,\frac{1-ac}{1-c} = \frac{n_1-1}{d_1}P_1 + \frac{n_2-1}{d_2}P_2.$$

M. Hess (**80-81**) a montré comment variait le coefficient a avec la température et avec la longueur d'onde. Il a même proposé une modification de cette formule.

J'ai rassemblé dans les Tableaux suivants le résultat d'expériences personnelles sur des mélanges d'eau et d'alcool, d'eau et de glycérine, de chloroforme et d'alcool méthylique, d'alcool méthylique et d'eau.

Volumes pour 100.	Poids pour 100.	$D\frac{t}{4}$.	n_D à t^0.	$P\frac{n-1}{D}$ calculé.	$P\frac{n-1}{D}$ observé.	Écarts pour 100.	$\frac{P}{D}\frac{n^2-1}{n^2+2}$ calculé.	$\frac{P}{D}\frac{n^2-1}{n^2+2}$ observé.	Écarts pour 100.	c.	$\frac{1-c}{1-\eta}$.
				Eau et alcool, $t^0 = 22°$.							
100	100	0,7886	1,3604								
90	87,68	0,8234	1,3635	44,17	44,14	0,07	27,10	27,04	0,22	0,0169	0,9993
80	75,98	0,8543	1,3638	42,73	42,58	0,35	26,24	26,08	0,60	280	0,9963
70	64,85	0,8783	1,3631	41,35	41,34	0,03	25,41	25,32	0,35	307	0,9995
60	54,29	0,9044	1,3612	40,12	39,94	0,45	24,63	24,45	0,73	356	0,9974
50	44,16	0,9264	1,3587	38,80	38,72	0,20	23,87	23,75	0,57	358	0,9978
40	34,52	0,9454	1,3548	37,64	37,52	0,20	23,16	23,04	0,57	331	0,9978
30	25,31	0,9613	1,3498	36,47	36,38	0,25	22,48	22,37	0,50	274	0,9975
20	16,50	0,9730	1,3439	35,38	35,34	0,11	21,82	21,77	0,22	175	0,9987
10	8,15	0,9868	1,3379	34,35	34,24	0,32	21,20	21,12	0,40	79	0,9992
0	0	0,9978	1,3328								
				Eau et glycérine, $t = 18°$.							
100	100	1,2628	1,4730								
	64,67	1,1665	1,4193	36,01	35,94	0,20	21,64	21,66	0,09	0,0113	0,9977
	53,74	1,1354	1,4028	35,56	35,48	0,22	21,46	21,48	0,09	0,0089	1,0008
	16,13	1,0371	1,3524	34,01	33,98	0,10	20,86	20,87	0,05	34	0,9989
0	0	0,9986	1,3332								
				Alcool méthylique et chloroforme (1), $t = 20°$.							
100	100	0,8314	1,3407								
	75,81	0,9295	1,3556	38,34	38,26	0,20	23,50	23,48	0,09	0,0016	1,0015
0	0	1,4903	1,4484								
				Alcool méthylique et eau, $t = 20°$.							
100	100	0,8314	1,3407								
	23,36	0,9697	1,3400	35,13	35,06	0,20	21,69	21,62	0,32	0,0166	0,9995
0	0	0,9982	1,3330								

(1) Cet alcool méthylique contenait un peu d'eau ; un alcool pur nous a donné à 20° : $n_D = 1,3312$, $D = 0,7963$.

Or, avec les erreurs absolues suivantes sur

n.	D.	Volumes.	Titre.
0,0001	0,0001	$0^{cm^3},02$	0,1

on trouve que l'écart pour 100 observé est de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale maximum ou égal à cette erreur. Par exemple, pour la solution à 75,98 pour 100 d'alcool en poids qui donne le plus grand écart, 0,35 pour 100, on trouve comme erreur possible sur $P\frac{n-1}{D}$ calculé 0,38 pour 100 et sur $P\frac{n-1}{D}$ observé 0,14 pour 100: l'erreur maximum possible dans la comparaison des nombres est donc 0,52 pour 100; sur $\frac{P}{D}\frac{n^2-1}{n^2+2}$ calculé 0,39 pour 100, sur $\frac{P}{D}\frac{n^2-1}{n^2+2}$ observé 0,56 pour 100, soit 0,95 pour 100 alors que l'écart observé est 0,60 pour 100. Il résulte de là que la loi des mélanges est exacte à moins de 1 pour 100, c'est-à-dire aux erreurs d'expérience près. Elle paraît souvent vérifiée avec plus d'exactitude (0,05 à 0,1 pour 100) dans le cas de la loi de Lorentz.

Cependant l'examen des Tableaux précédents ne fait pas ressortir, à première vue, un avantage considérable au profit de la formule de Gladstone ou de celle de Lorentz; l'une paraît préférable à l'autre dans certains cas. Cette conclusion provient de ce qu'on attribue, en général, d'une manière impropre, le nom de *mélanges* à de véritables dissolutions de liquides.

On doit définir, à mon avis, le mélange de deux liquides comme une association de ces liquides n'entraînant pas de variation de volume. En réalité, lorsqu'on mêle deux liquides, on observe toujours une contraction ou une dilatation si faible qu'elle soit; on a alors une dissolution.

Si l'on considère les dissolutions présentant une faible contraction ou dilatation (alcool propylique et $C^2H^4Br^2$, c maximum $=0,16$ pour 100; glycérine et eau, $c=0,3$

à 1 pour 100; CH^4O et $CHCl^3$, $c = 0$, 1 pour 100) ou celles donnant lieu à une contraction plus forte ($C^2H^6O + H^2O$, c maximum = 3 p. 100, $CH^4O + H^2O$, $c = 2$ pour 100), on peut dire que la loi de Lorentz paraît mieux s'appliquer que la loi de Gladstone aux dissolutions dont le volume varie peu, tandis que les deux lois sont à peu près équivalentes pour les dissolutions donnant lieu à des contractions ou à des dilatations de volume plus importantes.

On peut également remarquer que les grandeurs η et c ne sont pas proportionnelles. Si l'on calcule d'ailleurs l'erreur sur les rapports a et $\frac{1-c}{1-\eta}$, on a par exemple les résultats suivants :

Solutions.	Erreurs pour 100 sur η.	Erreurs pour 100 sur c.	Erreurs pour 100 sur a.	Erreurs pour 100 sur $1-\eta$.	Erreurs pour 100 sur $1-c$.	Erreurs pour 100 sur $\frac{1-c}{1-\eta}$.
Volume alcool 80.....	4,52	2,82	7,34	0,11	0,09	0,20
» » 50.....	3,73	2,23	5,96	0,13	0,08	0,21

Il n'y a donc pas lieu d'admettre que dans la formule (10) le terme correctif $\frac{1-c}{1-\eta}$ diffère de l'unité; ceci est encore vrai, aux erreurs d'expérience près.

Ces conclusions sont en somme conformes à celles des expériences les plus récentes, conséquemment faites avec les appareils les plus modernes et les plus précis; cependant bien peu d'auteurs ont indiqué avec quelle approximation la loi des mélanges se vérifie.

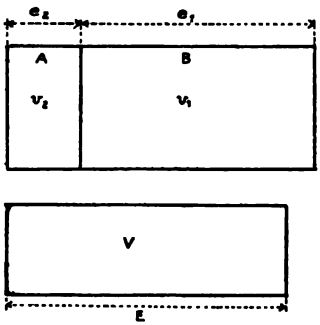
CHAPITRE II.

Calcul de l'influence optique ou de l'indice d'un corps dissous.

1. Cas de la dissolution d'un seul corps dans un seul solvant. Application de l'hypothèse de Gladstone. — Je me suis presque uniquement appliqué à étudier les dissolutions de corps minéraux (acides, bases, sels), parce que cela m'a d'abord paru la façon la plus simple d'aborder le problème que je m'étais posé : quelle est l'influence de la concentration sur l'indice de la solution ou celui du corps dissous? Il faut se méfier, en effet, avec les corps organiques, de l'action possible de la fonction chimique.

Pour les dissolutions salines, j'ai cherché à séparer l'action du sel sur l'indice n de la solution en admettant que $n-1$ est la somme de deux termes, l'un (n_s-1) provenant du sel dissous, l'autre (n_e-1) provenant du sol-

Fig. 16.



vant, c'est-à-dire que l'action de la dissolution sur la propagation de la lumière est la somme des actions qu'ont chacun des deux corps qui la constituent lorsqu'ils occupent le même volume. Je suppose, en somme, que le sel dans la dissolution se comporte comme un gaz.

Soit n_2 l'indice d'un corps A. Ce corps occupe (*fig.* 16) le volume v_2 d'un cylindre de longueur e_2. Le retard

apporté à la marche d'un rayon lumineux par le corps sera $(n_2 - 1)e_2$. Il en sera de même du retard apporté par un corps B d'indice n_1 occupant le volume v_1 d'un cylindre de même base et de longueur e_1. Le retard apporté par l'ensemble des deux corps, indépendant du sens dans lequel se propage la lumière ou se succèdent les corps, sera la somme des actions de chacun d'eux.

Supposons que le corps A soit un sel, le corps B un solvant. Produisons la dissolution de A dans B, en admettant que A et B ne peuvent réagir chimiquement l'un sur l'autre. Les deux corps occupent alors un volume

$$V < v_2 + v_1,$$

car une dissolution saline se produit toujours avec contraction [Charpy (29)].

La dissolution aura alors un indice n et n'occupera plus, dans un cylindre de même base que le précédent, qu'une longueur $E < e_2 + e_1$. Le retard optique apporté par la dissolution est alors $(n-1)E$. Mais les molécules des corps A et B n'ont changé ni de nombre ni de propriétés; elles sont simplement disposées d'autre façon et il n'y a aucune raison de penser que leur action spécifique sur la lumière ait changé, qu'elles soient considérées isolément ou dans l'ensemble que forme la dissolution.

On a ici un cas analogue à celui d'un corps comprimé. On sait, par exemple, d'après les expériences de Jamin sur l'eau ou de Mascart sur les gaz que, le volume diminuant, l'indice augmente; pour que $(n-1)e$ soit constant, il faut que $n-1$ varie en raison inverse de e, c'est-à-dire en raison inverse du volume.

Si l'on admet donc, d'après la loi de Gladstone, que la variation d'indice est la conséquence de la variation de volume, la différence de marche $(n_2 - 1)e_2$ du corps solide ou liquide A pourra être considérée comme équivalente à celle du même corps dissous, dont l'indice dans la disso-

lution est n_s : de même pour le corps B, dont l'indice dans la dissolution est n_e :

$$(n_2-1)e_2=(n_s-1)\mathrm{E}, \qquad (n_1-1)e_1=(n_e-1)\mathrm{E}.$$

Alors

$$(n-1)\mathrm{E}=(n_2-1)e_2+(n_1-1)e_1=(n_s-1)\mathrm{E}+(n_e-1)\mathrm{E},$$

c'est-à-dire que

$$(11) \qquad (n-1)=n_s-1+n_e-1 \quad (1).$$

On peut donc calculer l'indice actuel du solvant dans la dissolution d'après le volume v_1 qu'il y occupe. En effet, la loi de Gladstone, que nous avons déjà appliquée sous la forme $(n_1-1)e_1=(n_e-1)\mathrm{E}$, donnera, puisque $\frac{e_1}{v_1}=\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{V}}$,

$$(n_1-1)v_1=(n_e-1)\mathrm{V},$$

$$(n_1-1)\frac{100-p}{d_1}=(n_e-1)\frac{100}{\mathrm{D}},$$

c'est-à-dire qu'on trouve pour l'indice du solvant dans la dissolution

$$n_e=1+\frac{(n_1-1)(100-p)}{100}\,\frac{\mathrm{D}}{d_1},$$

D étant la densité réelle de la dissolution, p le poids de sel dissous dans 100^{g} de la dissolution, n_1 et d_1 étant l'indice et la densité ordinaires du solvant.

On peut d'ailleurs remplacer $\frac{\mathrm{D}}{d_1}$ par D_1 ; cette grandeur D_1 représente avec une précision souvent suffisante la densité approchée de la solution, c'est-à-dire la densité de la solution lorsqu'on admet qu'à la même température la densité de l'eau égale l'unité.

D'après l'hypothèse que j'ai faite précédemment, la

(1) $n-1$ représente bien pour l'épaisseur unité l'excès de l'indice du corps sur celui du vide; l'éther dans lequel les molécules sont plongées ayant les propriétés optiques du vide, n est en réalité l'indice absolu. Il est indifférent, comme on peut le vérifier, de prendre l'indice relatif dans les calculs qui suivront.

quantité $\Delta = n - n_e = n_s - 1$ représente l'influence optique du corps dissous, et l'indice du corps dissous, dans la dissolution, sera $1 + \Delta$.

2. Cas de la dissolution d'un ou plusieurs corps dans plusieurs solvants. — Quand, dans une dissolution, on aura plusieurs corps en présence, l'influence de la solution sur la propagation de la lumière sera sensiblement égale à la somme des actions optiques exercées par chacun des corps qui la constituent. Le raisonnement et l'hypothèse précédents sont en effet valables pour des corps dont l'indice dans la dissolution est n_1, n_2, ... (corps dissous), n_3, n_4, ... (solvants) et mènent donc en généralisant à la relation

$$n - 1 = (n_1 - 1) + (n_2 - 1) + \ldots + (n_3 - 1) + (n_4 - 1) + \ldots,$$

n étant l'indice de la dissolution. La seule restriction est que les corps doivent être incapables de réagir chimiquement les uns sur les autres.

L'indice d'un corps dissous quelconque, obtenu en éliminant l'influence optique des autres, sera donné par la formule générale suivante, pour m corps dissous :

$$n_m = n - (n_1 + n_2 + \ldots + n_3 + n_4 + \ldots + n_{m-1}) + m - 1.$$

3. Application de la loi de Lorentz. — La part due au corps dissous dans le phénomène de la réfraction de la lumière par la solution peut aussi se calculer en appliquant la loi de Lorentz.

On peut alors établir la formule des mélanges qu'on peut appeler formule de Biot et Arago, d'après la théorie des électrons, ainsi que nous le verrons plus loin. Je vais donner ici une démonstration plus simple de cette formule d'après la théorie des diélectriques due à Clausius.

Nous avons vu que la constante u de Clausius représente, pour l'unité de masse d'un diélectrique, le volume total des sphères élémentaires de Clausius. Si 100^g d'une dissolution de constante u renferment $(100 - p)^g$ d'un solvant B

de constante u_1 et p^g d'un corps A de constante u_2, la somme des volumes des sphères élémentaires de la dissolution est $100u$, et c'est aussi la somme des volumes pu_2 et $(100-p)u_1$ des sphères élémentaires du corps A et du solvant B contenus dans la dissolution; on a donc

$$100u = pu_2 + (100-p)u_1, \tag{12}$$

quelle que soit d'ailleurs la variation possible du volume pendant la dissolution. Or nous avons vu qu'on a

$$u = \frac{g}{D}, \qquad u_1 = \frac{g_1}{d_1}, \qquad u_2 = \frac{g_2}{d_2},$$

$$g = \frac{K-1}{K+2}, \qquad g_1 = \frac{K_1-1}{K_1+2}, \qquad g_2 = \frac{K_2-1}{K_2+2},$$

$$K = n^2, \qquad K_1 = n_1^2, \qquad K_2 = n_2^2.$$

En remplaçant les grandeurs u, u_1, u_2 dans l'équation (12) on a

$$\frac{100}{D}\,\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{p}{d_2}\,\frac{n_2^2-1}{n_2^2+2} + \frac{100-p}{d_1}\,\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}.$$

On démontre de même que, si le poids P d'un diélectrique renferme des poids p_i de divers diélectriques de densités d_i, on a

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{P}{D} = \sum \frac{n_i^2-1}{n_i^2+2}\,\frac{p_i}{d_i},$$

$$\left(P = \sum p_i\right).$$

La formule précédente (12) peut être transformée en introduisant les volumes V, v_1, v_2 de la solution, du solvant et du corps non dissous :

$$100u = \frac{100g}{D} = Vg,$$

$$(100-p)u_1 = \frac{100-p}{d_1}g_1 = v_1 g_1, \qquad pu_2 = \frac{pg_2}{d_2} = v_2 g_2.$$

On a donc

$$Vg = v_1 g_1 + v_2 g_2. \tag{13}$$

Mais, si l'on appelle g_s la fraction de l'unité de volume occupée par l'ensemble des sphères élémentaires du corps A à *l'état dissous* et g_e le terme correspondant pour le solvant B, on a

$$v_1 g_1 = V g_e, \qquad v_2 g_2 = V g_s. \tag{14}$$

Donc

$$g = g_e + g_s, \tag{15}$$

c'est-à-dire que l'action de la dissolution sur la propagation de la lumière est encore équivalente à la somme des actions du solvant et du corps dissous.

La part due au dissolvant sera donc, d'après les formules précédentes, dans le cas de deux corps,

$$g_e = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \frac{100 - p}{100} \frac{D}{d_1},$$

et la part due au corps dissous sera

$$g_s = g - g_e = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} - \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \frac{100 - p}{100} \frac{D}{d_1}. \tag{16}$$

CHAPITRE III.

Résultats expérimentaux dans le cas de dissolutions aqueuses.

1. Résultats. — Les nombreux résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour les solutions salines aqueuses sont donnés sous forme de Tableaux. Dans ces Tableaux, les grandeurs indiquées ont les significations suivantes : t, température; p, poids du corps dissous pour 100^g de la dissolution; D_t, densité approchée de la dissolution; C_t, concentration en grammes par litre de dissolution; n_D, indice de réfraction de la solution pour la raie du sodium; $\Delta_1 = n - n_e$, $\Delta_2 = g - g_e$, influences optiques du corps dissous en tenant compte de l'influence du solvant d'après la loi de Gladstone ou la loi de Lorentz; $K_1 = \frac{\Delta_1}{C_1}$, $K_2 = \frac{\Delta_2}{C_1}$.

p_4	D_1.	C_1.	n_D.	Δ_1.	Δ_2.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
			SO^4H^2 (1re série)	$t = 15°$.			
95,38	1,8364	1749,98	1,4317	0,4034	0,2415	230,5	138,0
89,87	1,8131	1627,96	1,4379	0,3766	2246	231,3	137,9
83,88	1,7641	1478,39	1,4377	0,3428	2025	231,9	137,7
77,33	1,6909	1306,39	1,4312	0,3034	1800	232,2	137,8
70,15	1,6037	1121,58	1,4216	0,2612	1548	232,9	138,0
61,69	1,5122	932,04	1,4104	0,2172	1285	233,0	137,9
52,36	1,4165	741,00	1,3981	0,1731	1022	233,6	138,0
41,99	1,3203	554,03	1,3853	0,1299	766	234,4	138,3
30,14	1,2200	367,38	1,3706	0,0864	508	235,2	138,3
16,18	1,1125	179,84	1,3532	0,0422	248	234,6	138,4
			SO^4H^2 (2e série)	$t = 15°$.			
29,68	1,2135	359,85	1,3698	0,0852	0,0504	236,7	140,1
27,20	1,1944	324,49	1,3667	767	453	236,3	139,6
24,60	1,1742	288,59	1,3636	683	403	236,6	140,0
21,92	1,1538	252,68	1,3602	598	353	236,6	140,0
19,15	1,1326	216,69	1,3568	514	304	237,1	140,2
16,26	1,1111	180,51	1,3531	428	253	237,1	140,2
13,26	1,0899	144,39	1,3494	342	202	236,8	140,1
10,15	1,0681	108,31	1,3456	255	150	235,4	139,3
6,93	1,0458	72,40	1,3418	172	101	237,5	140,0
3,41	1,0221	34,82	1,3375	83	49	238,3	140,7
			HCl	$t = 15°$.			
35,58	1,1810	419,82	1,4171	0,1636	0,0947	389,7	225,7
32,54	1,1652	378,82	1,4103	1482	859	391,2	226,8
29,39	1,1490	337,39	1,4031	1325	769	392,7	227,9
26,17	1,1322	296,03	1,3954	1166	676	393,9	228,5
22,87	1,1150	254,77	1,3872	1005	582	394,5	228,7
19,28	1,0962	211,16	1,3789	837	487	396,4	230,8
15,72	1,0777	169,26	1,3703	673	392	397,6	231,5
11,93	1,0587	126,18	1,3610	500	282	396,3	231,3
8,12	1,0398	84,35	1,3521	335	195	397,2	231,5
4,13	1,0200	42,09	1,3429	167	98	396,8	232,4

p.	D_1.	C_1.	n_D.	Δ_1.	Δ_2.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
			KCl $t = 15°$.				
24,26	1,1676	283,00	1,3670	0,0721	0,0423	254,8	149,5
22,14	1,1515	254,72	1,3641	651	382	255,6	150,0
19,97	1,1361	226,67	1,3610	578	339	255,0	150,0
17,74	1,1194	198,40	1,3578	507	297	255,5	149,9
15,42	1,1031	169,94	1,3545	433	254	254,8	149,5
13,06	1,0867	141,79	1,3512	361	212	254,6	149,5
10,61	1,0699	113,43	1,3477	288	169	253,9	148,9
8,10	1,0530	85,22	1,3443	216	126	253,5	148,7
5,49	1,0357	56,81	1,3408	144	84	253,4	148,7
2,77	1,0180	28,17	1,3371	70	41	248,5	145,5
			NaCl $t = 15°$.				
25,65	1,1976	306,90	1,3799	0,0829	0,0483	270,2	157,4
23,46	1,1794	276,46	1,3758	747	435	270,2	157,3
21,21	1,1611	245,80	1,3714	666	388	270,9	157,9
18,90	1,1425	215,75	1,3670	582	339	269,7	157,2
16,46	1,1232	184,71	1,3627	498	290	269,6	157,1
14,07	1,1041	155,10	1,3583	419	244	270,1	157,4
11,36	1,0835	122,98	1,3534	331	193	269,1	156,8
8,70	1,0638	92,47	1,3488	249	145	269,3	156,9
5,92	1,0429	61,83	1,3439	166	97	268,5	156,9
2,99	1,0217	30,52	1,3386	80	47	262,1	154,0
			KBr $t = 15°$.				
36,88	1,3388	493,64	1,3871	0,1053		213,3	
34,07	1,3062	444,62	1,3821	949		213,4	
31,08	1,2727	395,21	1,3769	844		213,5	
27,97	1,2398	346,46	1,3718	739		213,3	
24,64	1,2064	297,03	1,3667	635		213,8	
21,04	1,1734	246,66	1,3615	525		212,8	
17,38	1,1389	197,76	1,3560	422		213,4	
13,46	1,1047	148,56	1,3505	317		213,4	
9,29	1,0700	99,31	1,3450	213		214,5	
4,76	1,0344	49,20	1,3392	106		15,4	

p.	D_1.	C_1.	n_D.	Δ_1.	Δ_2.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
			AzO^3K	$t = 15°$.			
19,84	1,1336	224,71	1,3527	0,0497	0,0294	221,1	130,9
18,06	1,1219	202,44	1,3510	444	262	219,3	129,7
16,25	1,1089	180,04	1,3491	394	233	219,4	129,4
14,42	1,0953	157,80	1,3473	347	205	219,9	129,9
12,51	1,0816	135,19	1,3456	300	177	221,9	131,2
10,55	1,0695	112,73	1,3437	247	146	219,1	129,6
8,54	1,0552	90,03	1,3417	198	117	219,9	130,0
6,50	1,0417	67,65	1,3397	149	88	220,3	130,0
4,40	1,0276	45,17	1,3377	101	59	223,6	130,6
2,23	1,0140	22,59	1,3357	51	30	225,8	132,8
			AzO^3Na	$t = 15°$.			
40,09	1,3191	528,35	1,3812	0,1176	0,0694	222,6	131,4
37,00	1,2910	477,23	1,3775	1063	627	222,7	131,3
33,71	1,2594	424,16	1,3733	949	560	223,7	132,0
30,25	1,2293	371,53	1,3688	828	488	222,9	131,5
26,64	1,1994	319,13	1,3644	710	418	222,5	131,0
22,82	1,1680	266,30	1,3597	591	348	221,9	130,7
18,77	1,1356	212,96	1,3551	475	280	223,0	131,5
14,48	1,1023	159,47	1,3501	357	210	223,9	131,9
9,96	1,0692	106,40	1,3448	238	140	223,7	131,6
5,13	1,0343	53,00	1,3393	121	71	228,3	134,5
			$S^2O^3Na^2$	$t = 15°$.			
35,78	1,3367	477,84	1,4142	0,1279		267,7	
33,03	1,3069	431,28	1,4075	1156		268,0	
30,10	1,2758	383,68	1,4004	1030		268,4	
27,10	1,2454	337,30	1,3933	905		268,3	
23,85	1,2128	288,99	1,3855	775		268,1	
20,45	1,1810	241,20	1,3778	648		268,6	
16,82	1,1464	192,65	1,3694	514		266,8	
12,98	1,1117	144,17	1,3610	384		266,4	
8,93	1,0750	95,92	1,3521	256		266,9	
4,63	1,0383	48,03	1,3432	130		270,6	

p.	D_1.	C_1.	n_D.	Δ_1.	Δ_2.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
			AzO^3H $t = 18°$.				
23,51	1,1389	267,39	1,3647	0,0744	0,0458	278,3	171,3
19,27	1,1113	213,85	1,3589	600	369	280,6	172,5
14,83	1,0837	160,49	1,3524	449	276	279,8	172,3
12,52	1,0699	133,76	1,3493	374	230	279,7	172,2
10,15	1,0560	107,03	1,3462	301	185	281,3	173,2
5,21	1,0280	53,49	1,3394	147	90	274,9	168,2
			KOH $t = 18°$.				
14,63	1,1358	165,94	1,3612	0,0381		229,6	
11,99	1,1108	132,99	1,3561	304		228,5	
9,22	1,0845	99,85	1,3509	229		229,3	
7,78	1,0708	83,19	1,3482	192		230,7	
6,30	1,0566	66,48	1,3451	152		228,6	
3,23	1,0286	33,17	1,3394	77		232,1	
			NaOH $t = 18°$.				
14,39	1,1607	166,79	1,3711	0,0400		239,8	
11,84	1,1320	133,84	1,3646	321		239,8	
9,14	1,1018	100,56	1,3574	238		236,6	
7,73	1,0864	83,86	1,3539	199		237,2	
6,28	1,0701	67,11	1,3501	159		236,9	
3,24	1,0360	33,52	1,3419	79		235,6	
			AzH^4OH $t = 15°$.				
31,83	0,9393	298,71	1,3424	0,1288		431,2	
25,14	0,9498	238,57	1,3402	1031		431,8	
18,61	0,9613	178,74	1,3384	775		433,6	
15,42	0,9675	149,06	1,3375	646		433,4	
12,26	0,9734	119,23	1,3366	518		434,4	
6,05	0,9860	59,60	1,3349	260		436,3	
			AzO^3Ag $t = 19°$.				
20,84	1,2030	250,36	1,3581	0,0409		163,4	
17,25	1,1632	200,37	1,3532	326		162,7	
13,39	1,1228	150,13	1,3483	244		162,5	
11,37	1,1019	125,11	1,3457	204		163,0	
9,25	1,0816	99,91	1,3433	163		163,1	
4,82	1,0408	50,10	1,3382	82		163,6	

p.	D_1.	C_1.	n_D.	Δ_1.	Δ_2.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
			SO^4K^2 $t = 15°$.				
7,96	1,0658	84,76	1,3432	0,0160	0,0094	188,8	110,8
6,83	1,0563	72,09	1,3418	136	79	188,6	109,6
5,68	1,0464	59,38	1,3405	113	66	190,3	111,1
4,11	1,0334	42,43	1,3386	81	47	190,9	110,8
2,49	1,0203	25,39	1,3367	49	28	193,0	110,3
1,26	1,0105	12,72	1,3352	24	14	188,7	110,0
			SO^4Na^2 $t = 15°$.				
11,06	1,1032	121,91	1,3498	0,0226	0,0129	185,4	105,8
9,53	1,0887	103,66	1,3476	191	109	184,2	105,1
7,97	1,0738	85,50	1,3454	158	90	184,8	105,4
5,80	1,0534	61,05	1,3420	111	63	181,8	103,2
3,55	1,0327	36,63	1,3390	68	39	185,6	106,4
1,80	1,0167	18,28	1,3364	34	19	185,9	107,2
			AzH^4Cl $t = 19°$.				
24,25	1,0695	258,94	1,3792	0,1093	0,0646	422,1	249,4
19,68	1,0563	207,55	1,3701	875	517	421,6	249,0
14,94	1,0427	155,53	1,3611	657	388	422,4	249,7
12,54	1,0362	129,73	1,3566	547	323	421,6	249,2
10,10	1,0292	103,78	1,3521	439	259	423,0	249,6
5,13	1,0146	51,97	1,3427	221	130	425,2	250,1
			AzO^3AzH^4 $t = 19°$.				
33,43	1,1451	382,20	1,3762	0,1223	0,0726	320,0	190,0
27,45	1,1174	306,24	1,3682	982	583	320,6	190,3
21,15	1,0881	229,76	1,3597	739	438	321,6	190,6
17,86	1,0734	191,40	1,3554	617	366	322,4	191,2
14,49	1,0598	153,32	1,3512	493	292	321,5	190,5
7,42	1,0297	76,28	1,3421	246	146	322,5	191,4
			$SO^4(AzH^4)^2$ $t = 19°$.				
28,64	1,1655	333,26	1,3772	0,1002	0,0588	300,7	176,6
23,61	1,1359	267,78	1,3698	808	474	301,7	177,0
18,24	1,1051	201,25	1,3615	605	355	300,6	176,4
15,43	1,0889	167,75	1,3574	507	429	302,2	177,3
12,54	1,0723	134,25	1,3530	406	238	302,4	177,4
6,46	1,0369	66,87	1,3435	204	119	305,0	177,9

p.	D_1.	C_1.	n_D.	Δ_1.	Δ_2.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
			LiCl (1re série)	$t = 19°$.			
16,12	1,0862	174,82	1,3644	0,0609	0,0356	348,3	204,0
13,10	1,0696	139,90	1,3585	489	286	349,5	205,0
9,99	1,0524	104,96	1,3523	368	215	350,6	204,8
8,39	1,0441	87,46	1,3493	307	179	351,0	204,6
6,77	1,0357	70,01	1,3462	246	143	351,3	204,2
3,44	1,0180	34,96	1,3397	123	72	351,8	205,9
			AzO^3Li	$t = 19°$.			
19,31	1,1234	216,58	1,3582	0,0563	0,0328	260,0	151,7
15,80	1,0986	173,30	1,3533	452	263	260,8	151,9
12,12	1,0739	129,95	1,3484	340	198	261,7	152,3
10,21	1,0617	108,23	1,3458	283	164	261,5	151,5
8,27	1,0495	86,65	1,3433	226	131	260,8	151,9
3,84	1,0224	39,20	1,3378	103	60	262,8	153,0
			SO^4Li^2	$t = 19°$.			
18,77	1,1677	218,82	1,3642	0,0485	0,0276	221,6	126,2
15,46	1,1354	175,25	1,3588	391	222	223,1	126,6
11,95	1,1035	131,65	1,3531	294	167	223,3	126,8
10,03	1,0872	108,88	1,3500	242	137	222,3	125,8
8,21	1,0704	87,74	1,3468	195	111	222,2	126,5
4,24	1,0359	43,85	1,3402	98	56	223,5	127,7
			LiCl (2e série)	$t = 19°$.			
43,44(1)	1,2821	555,99	1,4305	0,1890		340	
30,31	1,1841	358,11	1,3990	1244		347	
			LiCl (3e série)	$t = 18°$.			
32,16	1,1968	384,31	1,4035	0,1330		346	
25,15	1,1489	288,51	1,3867	1002		347	
17,52	1,1004	192,50	1,3696	672		349	
9,17	1,0523	96,36	1,3519	334		347	
			$t = 24°,1$.				
32,16	1,1959	383,60	1,4029	0,1332		347	
			$t = 30°,0$.				
32,16	1,1947	382,61	1,4023	0,1332		346	

(1) Solution saturée.

p.	D_1.	C_1.	n_D.	Δ_1.	Δ_2.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
			KI $t = 18°,5$.				
37,91	1,3688	518,12	1,3980	0,1148		221,5	
32,35	1,2962	418,67	1,3854	932		222,6	
25,48	1,2209	310,63	1,3722	690		222,1	
21,89	1,1861	259,24	1,3661	574		221,4	
18,08	1,1513	207,84	1,3599	456		219,4	
9,65	1,0751	103,59	1,3463	226		218,1	
			NaI $t = 22°$.				
22,06	1,1960	263,26	1,3690	0,0588		223,3	
18,25	1,1579	210,85	1,3617	467		221,5	
14,16	1,1182	157,99	1,3544	350		221,5	
12,12	1,0986	132,86	1,3508	295		222,0	
9,79	1,0794	105,44	1,3470	230		218,0	
5,08	1,0400	52,72	1,3398	113		214,3	
			NaBr $t = 22°$.				
21,83	1,1946	260,21	1,3663	0,0555		213,2	
18,05	1,1569	208,36	1,3598	443		212,6	
14,01	1,1180	156,29	1,3531	332		212,4	
11,88	1,0990	130,27	1,3498	276		211,8	
9,68	1,0793	104,25	1,3462	218		209,1	
5,02	1,0399	52,09	1,3395	108		207,3	
			SO^4Cu (1re série) $t = 18°$.				
10,79	1,1210	120,80	1,3541	0,0209	0,0115	173,0	95,7
8,83	1,0973	96,76	1,3502	169	93	174,7	96,1
6,77	1,0735	72,58	1,3462	127	70	175,0	96,4
5,70	1,0611	60,40	1,3440	106	58	175,5	95,9
4,62	1,0496	48,43	1,3421	85	46	175,5	95,2
2,35	1,0248	24,15	1,3379	44	24	182,2	99,2
			SO^4Cu (2e série) $t = 15°$.				
16,67	1,1897	198,14	1,3662	0,0356		179,6	
13,02	1,1440	148,82	1,3585	267		179,4	
9,06	1,0967	99,27	1,3503	177		178,3	
4,73	1,0484	49,55	1,3420	89		179,6	

p.	D_1.	C_1.	n_D.	Δ_1.	Δ_2.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
			$(AzO^3)^2Cu$ $t = 16°$.				
20,75	1,1977	248,27	1,3690	0,0525	0,0298	211,5	120,2
18,99	1,1791	222,69	1,3656	471	267	211,5	119,9
17,17	1,1595	198,89	1,3620	418	237	210,2	119,2
13,33	1,1198	149,12	1,3550	314	178	210,6	119,3
11,31	1,1002	124,21	1,3515	262	149	210,9	120,0
9,21	1,0804	99,40	1,3480	210	119	211,3	119,7
4,78	1,0393	49,63	1,3406	107	61	215,6	122,9
			$CuCl^2$ $t = 16°$.				
21,80	1,2290	267,65	1,3868	0,0664	0,0373	248,0	139,4
19,99	1,2072	241,08	1,3820	600	337	248,9	139,7
18,11	1,1858	214,54	1,3769	532	299	248,0	139,3
14,13	1,1408	161,04	1,3665	399	224	247,8	139,1
12,02	1,1184	134,30	1,3612	332	186	247,2	138,5
9,82	1,0956	107,48	1,3558	264	150	245,6	139,5
5,12	1,0484	53,63	1,3446	130	73	242,4	136,1
			$MgCl^2$ (1re série) $t = 15°$.				
16,58	1,1460	189,84	1,3768	0,0580	0,0330	305,5	173,7
13,61	1,1186	152,11	1,3686	463	264	304,4	173,5
10,48	1,0901	114,14	1,3602	348	198	304,9	173,5
8,85	1,0754	95,09	1,3559	290	165	305,0	173,5
7,18	1,0605	76,07	1,3515	232	132	305,0	173,5
3,69	1,0313	38,02	1,3426	114	65	299,8	171,0
			$MgCl^2$ (2e série) $t = 13°$.				
10,67	1,0905	116,29	1,3608	0,0357		307,0	
8,68	1,0744	93,21	1,3557	283		303,6	
6,62	1,0566	69,91	1,3502	210		300,4	
5,57	1,0469	58,28	1,3475	176		302,0	
4,49	1,0363	46,50	1,3448	145		311,8	
2,29	1,0175	23,29	1,3391	73		313,4	
			$(AzO^3)^2Mg$ (1re série) $t = 15°$.				
19,77	1,1517	227,49	1,3639	0,0557	0,0324	244,8	142,6
16,24	1,1219	182,04	1,3580	446	259	245,0	142,2
12,52	1,0923	136,64	1,3521	334	194	244,7	142,0
10,58	1,0765	113,79	1,3490	280	163	246,0	143,2
8,59	1,0605	91,02	1,3458	225	131	247,2	143,9
4,42	1,0299	45,48	1,3396	113	66	248,6	145,1

p.	D_1.	C_1.	n_D.	Δ_1.	Δ_2.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
			$(AzO^3)^2Mg$ (2e série)	$t = 15°$.			
12,12	1,0899	131,98	1,3514	0,0320		242,4	
9,86	1,0718	105,59	1,3479	257		243,3	
7,52	1,0541	79,20	1,3443	192		242,4	
6,32	1,0454	66,01	1,3425	159		240,8	
5,10	1,0360	52,80	1,3407	128		242,4	
2,59	1,0168	26,32	1,3369	66		250,7	
			SO^4Mg (1re série)	$t = 15°$.			
14,99	1,1628	174,15	1,3639	0,0342	0,0191	196,4	110,0
12,34	1,1313	139,48	1,3585	278	155	199,3	111,2
9,53	1,0998	104,69	1,3526	208	116	198,7	110,8
8,06	1,0836	87,26	1,3495	172	96	197,1	110,0
6,55	1,0676	69,87	1,3463	136	76	194,6	108,8
3,38	1,0345	34,94	1,3401	68	38	194,6	111,5
			SO^4Mg (2e série)	$t = 13°$.			
9,94	1,1048	109,76	1,3536	0,0216		198,6	
8,11	1,0845	87,90	1,3496	171		194,5	
6,20	1,0641	65,93	1,3458	127		192,6	
5,22	1,0535	54,96	1,3437	105		191,1	
4,22	1,0429	43,99	1,3417	84		191,0	
2,15	1,0220	21,96	1,3377	40		182,2	
			$(AzO^3)^2Pb$	$t = 13°,5$.			
24,73	1,2644	312,47	1,3688	0,0513		164,1	
20,65	1,2119	250,08	1,3616	408		163,1	
16,19	1,1609	187,82	1,3546	300		159,7	
13,81	1,1345	156,56	1,3512	250		159,7	
11,31	1,1076	125,18	1,3477	200		159,8	
5,94	1,0547	62,61	1,3407	98		156,6	
			$ZnCl^2$	$t = 16°$.			
30,95	1,3072	404,13	1,3939	0,0930		230	
24,66	1,2390	305,20	1,3810	698		229	
17,53	1,1657	204,13	1,3674	469		229	
9,39(1)	1,0882	102,09	1,3525	238		233	

(1) Léger précipité d'oxychlorure.

p.	D_1.	C_1.	n_D.	Δ_1.	Δ_2.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
			$BaCl^2$ (1re série)	$t = 13°,5$.			
20,61	1,2122	249,66	1,3682	0,0471		188,7	
16,79	1,1716	196,57	1,3614	362		184,1	
13,30	1,1298	150,15	1,3542	274		182,5	
11,29	1,1088	125,09	1,3510	229		183,0	
9,21	1,0859	99,94	1,3474	185		185,1	
4,79	1,0430	49,93	1,3405	93		186,3	
			$BaCl^2$ (2e série)	$t = 15°$.			
22,64	1,2392	280,30	1,3726	0,0529		188,7	
18,84	1,1927	224,50	1,3651	423		188,4	
14,72	1,1452	168,42	1,3571	314		186,4	
12,53	1,1214	140,38	1,3532	261		185,9	
10,24	1,0968	112,21	1,3493	210		187,1	
5,35	1,0480	56,02	1,3412	104		185,6	
			$SrCl^2$	$t = 13°,5$.			
14,11	1,1348	160,01	1,3601	0,0350		218,7	
11,56	1,1087	128,08	1,3549	278		217,7	
8,89	1,0805	95,99	1,3496	212		220,8	
7,50	1,0672	79,98	1,3470	177		221,2	
6,08	1,0544	64,07	1,3443	139		217,0	
3,12	1,0261	31,99	1,3388	72		225,0	
			$CaCl^2$ (1re série)	$t = 22°$.			
21,58	1,1958	257,48	1,3879	0,0758		294	
21,10	1,1940	251,38	1,3877	742		295	
17,89	1,1589	206,87	1,3773	606		293	
13,85	1,1220	155,06	1,3666	449		290	
11,75	1,1022	129,22	1,3611	374		289	
9,57	1,0824	103,36	1,3556	299		289	
4,97	1,0419	51,67	1,3442	147		285	
			$CaCl^2$ (2e série)	$t = 16°$.			
40,81(1)	1,3880	565,81	1,4407	0,1668		295	
34,99	1,3248	462,99	1,4238	1367		295	
24,12	1,2085	291,14	1,3922	865		297	
9,90	1,0813	106,92	1,3563	315		295	

(1) Solution saturée.

p.	D_1.	C_1.	n_D.	Δ_1.	Δ_2.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
			$SnCl^4$	$t = 22°$.			
32,90	1,2312	404,17	1,3781	0,1032		255,3	
27,35	1,1861	323,69	1,3694	826		255,1	
21,34	1,1415	243,06	1,3610	622		255,9	
18,15	1,1187	202,59	1,3566	519		256,1	
14,83	1,0951	162,04	1,3522	418		257,9	
7,74	1,0492	81,03	1,3434	213		262,8	
			Al^2Cl^6	$t = 22°$.			
18,17	1,1738	213,28	1,3871	0,0674		316,0	
14,98	1,1408	170,51	1,3768	540		316,6	
11,59	1,1068	128,00	1,3662	406		317,3	
9,81	1,0895	106,64	1,3607	337		316,0	
7,98	1,0722	85,37	1,3553	270		315,1	
4,12	1,0371	42,63	1,3442	133		312,0	
			$(SO^4)^3Al^2$	$t = 22°$.			
12,25	1,1218	137,12	1,3564	0,0288		210,0	
9,44	1,0922	102,87	1,3507	215		209,0	
6,48	1,0623	68,69	1,3447	141		208,1	
3,33	1,0317	34,28	1,3388	69		200,0	
			SO^4Tl^2	$t = 13°$.			
3,39	1,0322	34,97	1,3368	0,0040		114,3	
1,72	1,0160	17,47	1,3352	20		114,5	
			SO^3Na	$t = 19°$.			
16,62	1,1613	192,72	1,3658	0,0433		224,6	
13,68	1,1314	154,55	1,3601	348		225,1	
10,56	1,1004	116,02	1,3538	260		224,1	
8,93	1,0843	96,68	1,3508	219		226,5	
7,25	1,0677	77,29	1,3474	175		226,4	
3,74	1,0340	38,61	1,3404	89		230,5	
			AzO^2K	$t = 15°$.			
13,43	1,0856	145,67	1,3461	0,0327		224,5	
10,92	1,0690	116,62	1,3435	259		222,0	
8,32	1,0521	87,53	1,3411	194		221,7	
6,99	1,0438	72,89	1,3399	162		222,0	
5,64	1,0349	58,31	1,3386	129		221,2	

p.	D_1.	C_1.	n_D.	Δ_1.	Δ_2.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$
			$SnCl^2$	$t = 15°$.			
33,73	1,2217	411,71	1,3855	0,1155		281	
18,55	1,1114	206,02	1,3591	570		277	
			$HgCl^2$	$t = 13°$.			
5,22	1,0447	54,50	1,3381	0,0079		141,3	
2,67	1,0220	27,27	1,3358	39		143,0	
			ClO^3K	$t = 18°$.			
5,65	1,0357	58,44	1,3381	0,0125		213,9	
2,87	1,0177	29,17	1,3355	61		209,1	

Constantes de l'eau.

t.	D.	n_D.	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
13°.....	0,9994	1,3337	333,9	206,2
14.....	0,9993	1,3336	333,8	206,1
15.....	0,9991	1,3335	333,8	206,1
16.....	0,9990	1,3334	333,7	206,1
17.....	0,9988	1,3333	333,7	206,1
18.....	0,9986	1,3332	333,7	206,1
19.....	0,9984	1,3331	333,6	206,0
20.....	0,9982	1,3330	333,6	206,0
21.....	0,9980	1,3329	333,6	206,0
22.....	0,9978	1,3328	333,5	206,0

2. Influence de la longueur d'onde de la radiation employée. — On trouvera dans les résultats donnés pour la dispersion quelques chiffres qui, joints à ceux de Schütt (122), sur les solutions de NaCl, m'ont permis de dresser le Tableau suivant :

				K.10^6.									
				$\frac{n-1}{d}$.					$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$.				
Corps.	t.	p.	C_t.	H_α.	D.	Tl.	H_β.	H_γ.	H_α.	D.	Tl.	H_β.	H_γ.
NaCl....	18,1	25		268,3	270,3	272,9	275,9	280,2	156,0	157,3	158,5	159,9	162,2
»	18,9	19,91	228,19	268,9	270,6	273,8	275,9	280,4	156,6	157,8	158,8	160,5	162,7
»	18,1	15		268,8	270,8	273,3	276,4	281,0	156,6	157,8	159,0	160,9	163,2
»	»	10		269,2	271,2	273,7	276,8	281,6					
»	»	5		269,3	271,1	273,8	277,0	281,7	157,4	158,8	159,6	162,2	164,6
»	»	3		269,9	271,6	274,5	277,1	282,3					
KCl.....	18,7	23,57	273,62	253,9	255,9	257,8	260,2	264,5	149,5	150,5	151,0	152,8	154,9
»	19,1	13,99	152,59	255,1	256,9	259,2	261,3	265,4	150,2	151,2	152,3	153,4	155,6
»	19,1	4,97	51,21	254,2	256,0	258,3	260,5	264,2	149,5	150,9	151,5	153,3	155,1
$CaCl^2$....	18,8	33,07	430,47	294,7	297,0	299,6	302,5	307,4	167,8	169,0	170,2	171,7	174,0
»	14,8	19,59	229,50	297,3	299,6		305,4	310,3	169,5	170,7		173,5	175,8
»	14,9	6,85	72,34	297,6	300,1		305,6	310,9	169,9	171,6		174,3	176,8

3. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE :

		K.10⁶.							
		$\frac{n-1}{d}$.				$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$.			
Corps.	t.	H_α.	D.	H_β.	H_γ.	H_α.	D.	H_β.	H_γ.
Alcool...	15,2	455,7	457,7	463,1	467,5	279,0	280,2	283,2	285,6
» ...	11,5	454,4	456,6	462,0	466,4	278,3	279,5	282,5	284,8
H^2O....	18,6	331,7	333,5	337,6	340,9	205,0	206,0	208,3	210,1
»	14,9	331,9	333,7	337,8	341,0	205,1	206,1	208,4	210,2
»	10,1	332,0	333,8	337,9	341,2	205,2	206,2	208,5	210,3
KI $p=32,06$	18,8	218,3	221,2	228,7	235,2	126,7	128,2	132,1	135,5
»	15,0	217,8	220,8	228,2	234,9	126,3	127,9	131,7	135,1
»	10,1	218,3	221,2	228,7	235,0	126,4	128,0	131,8	135,1
Al^2Cl^6 $p=13,86$	18,8	314,2	317,3	324,2	329,5	176,8	178,4	181,7	184,3
»	15,0	313,2	316,4	323,5	328,9	176,2	177,8	181,2	183,7
»	10,1	312,6	315,7	322,6	327,7	175,3	176,9	180,3	182,8

4. PRÉCISION DES MESURES. — Je donnerai, à titre d'exemple, les erreurs commises dans le cas de quelques solutions dosées chimiquement (SO^4H^2) ou par pesée directe (KCl), en admettant que l'indice de l'eau soit connu exactement.

Ces résultats montrent nettement l'influence de l'erreur due au titrage et permettent de voir avec quelle approximation il faut supposer connues les valeurs de K_1 ou de K_2 (¹), suivant le titre de la solution.

(¹) L'erreur sur les solutions à faible titre vient, on le voit, surtout de l'erreur sur n qui entraîne déjà sur Δ une erreur de 1 pour 100 et même plus. D'après les erreurs relatives indiquées, les valeurs de K_1 et de K_2 peuvent, en général, être prises avec 4 chiffres pour les concentrations placées en tête des Tableaux (l'erreur absolue portant souvent sur le 4ᵉ chiffre), et avec 3 chiffres pour celles placées à la fin de ces Tableaux. J'ai indiqué néanmoins les valeurs de K_1 et K_2 avec 4 chiffres, quelle que soit la concentration, afin de permettre, s'il y a lieu, de forcer le 3ᵉ chiffre d'une unité

Corps.	p.	p_1.	Erreurs relatives pour 100 sur D_1.	Erreurs relatives pour 100 sur C_1.	$n_1 - 1$.	Erreurs absolues sur n_1.	Erreurs absolues sur n_2.	Erreurs absolues sur $n - n_2$.	Valeur de $n - n_2$.	Erreur relative sur Δ_1.	Erreur relative sur K_1.
										p. 100	p. 100
Sulfure...	95,18	0,1	0,05	0,45	10,05	0,0001	0,0028	0,0029	0,4034	0,71	1,16
» ...	49,08	0,1	0,02	0,42	0,12	0,0001	0,0003	0,0004	0,0852	0,47	0,89
» ...	1,41	0,1	0,02	0,44	0,03	0,0001	0,0001	0,0002	0,0083	2,41	2,85
KCl....	24,26	0,05	0,02	0,07	0,03	0,0001	0,0001	0,0002	0,0721	0,29	0,36
»	2,77	0,07	0,02	0,09	0,02	0,0001	0,0001	0,0002	0,0070	2,86	2,95
Alcool...	87,08	0,1	0,01	0,11	2,30	0,0001	0,0008	0,0009	0,3290	0,27	0,38
» ...	8,15	0,1	0,01	0,11	0,11	0,0001	0,0004	0,0005	0,0363	1,37	1,48

Corps.	p.	Erreur sur C_1 (p. 100).	Erreurs absolues sur K_1.	Erreurs absolues sur K_2.	Erreurs absolues sur $K_1 - \Delta_2$.	Valeur de $K_1 - \Delta_2$.	Erreur relative sur Δ_2.	Erreur relative sur K_2.
								p. 100
KCl ...	24,26	0,07	0,00010	0,00005	0,00025	0,0423	0,6	0,67
» ...	2,77	0,09	0,00010	0,00004	0,00024	0,0041	5,85	5,94

(*A suivre.*)

RECHERCHES SUR LES SULFURES ET LES SULFURES DOUBLES;

PAR M. ALFRED DITTE.

Un grand nombre de sulfures métalliques donnent lieu, quand on les met en contact avec les sulfures alcalins, à des phénomènes intéressants que je demande la permission d'exposer successivement.

SULFURE DE MERCURE.

Quand on met du sulfure de mercure précipité dans une solution concentrée et froide de sulfure de potassium, il s'en dissout une grande quantité, puis, une fois la liqueur saturée, l'excès se transforme en belles aiguilles blanches transparentes et brillantes qui renferment $HgS, K^2S, 7H^2O$. En opérant dans une liqueur chaude, le sulfure métallique se change en paillettes brillantes jaune d'or qui renferment HgS, K^2S, H^2O; la formation de ce sulfure double a lieu avec un dégagement de chaleur notable; si, dans une solution concentrée à froid de sulfure de potassium, on laisse tomber du sulfure mercurique en poudre, celle-ci se prend instantanément en une masse dure et compacte, la liqueur s'échauffe beaucoup, car, au bout de quelque temps, le sulfure métallique est entièrement changé en cristaux blancs de sulfure double.

Le sulfure double HgS, K^2S se dissout, sans décomposition, dans une solution concentrée de sulfure alcalin, mais les solutions étendues à l'eau pure le détruisent instantanément; quand on chauffe une solution de ce composé, elle se détruit lorsqu'on lui ajoute de l'eau. La température s'élevant, il arrive bientôt un moment où le poids de sulfure alcalin libre que la liqueur renferme

est la quantité minimum que la liqueur doit contenir à cette température, pour ne pas décomposer le sel double; si, alors, on chauffe un peu, l'équilibre est rompu et le sulfure double se détruit, la liqueur se trouble, et l'on y voit apparaître un précipité d'autant plus abondant que l'on chauffe davantage; en laissant refroidir la liqueur et l'agitant fréquemment, ce précipité se redissout, l'état d'équilibre de la dissolution redevenant ce qu'il était avant d'avoir été modifié par l'élévation de température.

Le précipité obtenu dans ces circonstances n'est pas du sulfure de mercure amorphe et noir, comme celui qui se produit quand on verse de l'eau froide sur le sulfure double; il est formé par de belles aiguilles noires, très brillantes, le plus souvent réunies en groupes radiés et contenant encore du sulfure de potassium. C'est un nouveau sulfure double dont la composition répond à la formule $5\,HgS, K^2S, 5\,K^2O$.

Ce composé peut être obtenu directement en introduisant un excès de sulfure de mercure dans une solution de sulfure de potassium concentrée, mais pas assez pour donner les aiguilles blanches du sulfure double $HgS.K^2S.\frac{1}{2}H^2O$; une partie du sulfure métallique se dissout, et, au bout de quelques heures, le reste est transformé en belles aiguilles noires et brillantes du composé $5\,HgS.K^2S.5\,H^2O$.

Les cristaux noirs sont d'autant plus brillants et plus volumineux qu'ils se sont formés plus lentement: l'eau ne les dissout pas en quantité appréciable, mais elle les décompose. Si, en effet, après les avoir séparés de la liqueur alcaline, on les lave à l'eau froide, celle-ci passe limpide tant qu'elle renferme une certaine proportion de sulfure alcalin; mais, en faisant digérer les cristaux dans une grande quantité d'eau, ils perdent bientôt leur éclat et deviennent ternes: comme ils sont presque insolubles, l'attaque se fait par la surface, il se dissout du sulfure de

potassium et il se sépare du sulfure noir et amorphe de mercure qui trouble la liqueur; au bout d'un certain temps, les aiguilles ont totalement disparu. La décomposition est beaucoup plus rapide quand on opère dans l'eau chaude, surtout à la température de l'ébullition.

Ainsi, lorsqu'on place du sulfure de mercure au contact d'une solution de sulfure de potassium, celle-ci en dissout toujours une certaine quantité; si elle est étendue, les choses restent en cet état et l'excès de sulfure métallique n'éprouve aucune transformation, même après plusieurs mois de contact. Si la liqueur dépasse un certain degré de concentration, le sulfure de mercure en excès se change en aiguilles noires de sulfure double $5\,HgS, K^2S, 5\,H^2O$ et cela d'autant plus vite que la température à laquelle se fait l'expérience est plus haute; mais, d'autre part, il faut, pour déterminer la cristallisation, une liqueur d'autant plus riche en sulfure alcalin qu'on opère à température plus élevée. Enfin, si la liqueur alcaline atteint un plus grand degré de concentration, la production du sulfure double $HgS, K^2S, 7\,H^2O$ devient possible, et l'on voit se former peu à peu des cristaux blancs qui remplacent bientôt totalement le sulfure de mercure primitif. A une température donnée, on peut donc obtenir l'un ou l'autre des sulfures doubles, suivant que la liqueur employée est plus ou moins riche en sulfure alcalin.

Le sulfure double $5\,HgS, K^2S, 5\,H^2O$ pouvant se former aux dépens du composé $HgS, K^2S, 7\,H^2O$, quand on chauffe une dissolution de ce corps prise dans des conditions convenables, on peut, avec une même liqueur alcaline, un peu plus riche en sulfure de potassium que celle qui décompose à froid le sel $HgS, K^2S, 7\,H^2O$, obtenir à volonté l'un ou l'autre des deux sels doubles en changeant les conditions de température; si l'on prend, par exemple, une liqueur contenant 1000 parties d'eau, 428 de sulfure de potassium et 847 de sulfure de mer-

cure, puis qu'on la fasse bouillir avec un excès de ce dernier, celui-ci est entièrement changé en aiguilles noires ; mais, si l'on filtre la liqueur chaude et qu'on l'abandonne au refroidissement, une partie du sulfure alcalin libre se combine à mesure que la liqueur se refroidit avec le sulfure double $5\,HgS, K^2S, 7\,H^2O$ resté en dissolution et il se dépose des aiguilles blanches, brillantes, du composé $HgS, K^2S, 7\,H^2O$.

Ces conditions d'équilibre d'une liqueur sont, d'ailleurs, toujours modifiées quand on la met en présence d'un excès de sulfure de mercure. Si l'on prend, par exemple, une solution froide renfermant des cristaux du sel double $HgS, K^2S, 7\,H^2O$, et qu'on la mélange avec un excès de sulfure de mercure, on voit les cristaux blancs disparaître peu à peu ; les conditions de l'équilibre, la température demeurant invariable, sont entièrement modifiées, et bientôt la liqueur ne renferme plus que les aiguilles noires du sulfure double $5\,HgS, K^2S, 5\,H^2O$.

Ce dernier se forme donc toujours dans une liqueur alcaline dépassant un certain degré de concentration, mais en même temps trop pauvre en sulfure alcalin pour permettre la formation du composé $HgS, K^2S, 7\,H^2O$; il se produit ainsi dans les liqueurs alcalines très concentrées, mises en présence d'un excès de sulfure de mercure, et enfin quand on décompose sous l'action de la chaleur les cristaux, du sulfure $HgS, K^2S, 7\,H^2O$. Dans ce dernier cas, les cristaux du sulfure $5\,HgS, K^2S, 5\,H^2O$ peuvent, suivant les circonstances, présenter diverses formes ; ils peuvent être accompagnés aussi de sulfure de mercure diversement cristallisé, comme on va le dire.

Le sulfure $5\,HgS, K^2S, 5\,H^2O$ n'affecte pas toujours la forme d'aiguilles noires ; on peut l'obtenir en belles aiguilles d'un rouge plus ou moins foncé.

Considérons, par exemple, une liqueur limpide renfermant pour 1000^g d'eau 428^g de sulfure de potassium et

$54,7^{g}$ de sulfure de mercure ; cette solution, chauffée dans un tube de verre sur une lampe à gaz, commence à se troubler vers 35° et à déposer des aiguilles noires dont la quantité augmente beaucoup à mesure que la température s'élève. Si, au lieu de chauffer ce tube à feu, on opère au bain-marie, on obtient des aiguilles rouge feu clair parfois mélangées d'aiguilles noires qui, elles, prennent naissance à la surface libre de la liqueur ; ces cristaux rouges se produisent très fréquemment quand on chauffe avec précaution et sûrement quand on ajoute à la liqueur une trace de vermillon. Dans une solution faiblement chauffée à 35° ou 40°, par exemple, et qui n'a encore donné aucun dépôt, on peut, à volonté, obtenir des aiguilles noires ou des aiguilles rouges en introduisant dans la liqueur une aiguille noire ou une trace de vermillon. La nuance des cristaux varie, d'ailleurs, de la teinte rouge feu clair au rouge cinabre foncé, suivant la concentration de la liqueur employée et la température à laquelle se fait l'expérience.

Les aiguilles rouges se forment quelquefois spontanément quand, par exemple, on abandonne dans un ballon fermé une solution de sulfure de potassium remplie d'aiguilles noires ; on voit parfois, au bout d'un temps très variable, d'ailleurs, celles de ces aiguilles qui sont fixées contre les parois et non baignées par le liquide, perdre leur couleur noire et se changer en groupes étoilés d'un beau rouge qui remplacent les cristaux noirs primitifs.

Ces aiguilles rouges se conservent très bien à froid, en présence de la liqueur alcaline, mais à chaud elles ne sont pas stables et, plus la solution que l'on chauffe est concentrée, plus il est difficile de lui faire déposer des cristaux rouges ; il suffit de la faire bouillir quelque temps pour les changer en cristaux noirs.

Prenons, par exemple, une dissolution concentrée de monosulfure de potassium et, après l'avoir saturée de ver-

millon à froid, ajoutons-y un excès de ce dernier et chauffons peu à peu : du vermillon se dissout de nouveau à mesure que la température s'élève, et bientôt on voit l'excès de ce sulfure resté non dissous commencer à se transformer ; il se gonfle, devient quatre ou cinq fois plus volumineux, en même temps qu'il se change en aiguilles rouges toutes semblables, sauf pour la teinte, aux cristaux noirs du sulfure double $5\,HgS, K^2S, 5\,H^2O$. Si, quand la transformation est complète, on continue à faire bouillir la liqueur, la teinte des aiguilles se modifie, devient graduellement de plus en plus sombre et, au bout de quelques instants, on n'a plus que des cristaux noirs.

Quand la solution de sulfure alcalin est telle, qu'elle ne renferme à la température ordinaire qn'une très petite quantité de ce sel double $HgS, K^2S, 7\,H^2O$, elle donne lieu, lorsqu'on la fait bouillir, à un phénomène plus complexe ; non seulement il se produit le composé $5\,HgS, K^2S, 5\,H^2O$, mais celui-ci peut être partiellement décomposé dans la liqueur bouillante avec formation de sulfure de mercure qui, dans ces circonstances, est cristallisé.

Prenons, par exemple, une solution renfermant pour 100 d'eau, 279^{g} de sulfure de potassium, et filtrons-la après l'avoir saturée de vermillon en présence d'un excès de ce corps; la liqueur limpide chauffée à feu nu, dépose des aiguilles noires, mais avec elles une certaine quantité de cristaux noirs tout différents ; ce sont de petites lames hexagonales, ou des prismes courts groupés en amas hérissés de pointes, constitués par du sulfure de mercure ; en faisant bouillir la solution quelques instants de manière à la concentrer, ces dernières surtout disparaissent, et il ne reste que les aiguilles noires du sulfure double $5\,HgS, K^2S, 5\,H^2O$.

Cette même liqueur chauffée au bain-marie donne

tantôt un dépôt noir, tantôt un dépôt rouge cinabre, et ce dernier se produit toujours en présence d'une trace de vermillon ; ce dépôt est, sauf la couleur, constitué comme le précédent. On y trouve des aiguilles rouges, longues et minces, de sulfure double et des lamelles rhomboïdales transparentes et rouges de sulfure de mercure ; ces dernières se forment presque exclusivement dans une liqueur de concentration convenablement choisie.

On peut donc obtenir simultanément des cristaux de sulfure double $5\,HgS, K^2S, 5\,H^2O$ et du sulfure de mercure, et chacun de ces corps sous deux formes différentes ; mais tous deux se déposent avec la même teinte ; quand l'un est rouge, l'autre est rouge ou brun ; ils sont simultanément noirs.

La connaissance de l'ensemble de ces faits permet de se rendre compte assez aisément de ce qui se passe dans la fabrication industrielle du vermillon : l'un des procédés employés consiste à faire digérer du sulfure noir de mercure précipité ou préparé à chaud (éthiops minéral) avec une solution alcaline renfermant du sulfure ou un polysulfure de potassium. On agite de temps à autre et l'on empêche la température de dépasser 45°. Au bout d'un certain temps, le dépôt commence à rougir, et, quand il a la nuance voulue, on le décante et on le lave. Il se produit une certaine quantité de sulfure double $5\,HgS, K^2S, 5\,H^2O$, et, comme la température de la masse n'est pas invariable, dès qu'elle s'élève un peu, une faible partie de ce sulfure double est décomposée, en donnant du sulfure de mercure cristallisé et rouge, cette teinte se produisant aisément, comme nous l'avons dit, à basse température. Si la liqueur se refroidit un peu, il se forme du sulfure double aux dépens du sulfure amorphe plus facilement attaquable, et un nouvel échauffement détermine une décomposition partielle de ce composé, avec formation de nouveaux cristaux rouges ; finalement, peu

à peu, et par suite de réactions successives, on comprend que, si petite que soit la quantité de sulfure double qui a pu prendre naissance, la transformation du sulfure amorphe en cristaux microscopiques de vermillon puisse avoir lieu complètement.

On peut, à l'aide du sulfure de potassium, obtenir par voie humide des cristaux de cinabre plus purs que le produit préparé par voie sèche, et qui renferme toujours du mercure. Il suffit, pour cela, de mélanger un excès de vermillon à une solution de sulfure de potassium trop peu concentrée pour le transformer en aiguilles de sulfure double, et d'abandonner le mélange dans un vase fermé à la température de l'atmosphère. Les variations de température du jour et de la nuit sont suffisantes pour donner lieu à des dissolutions et à des dépôts successifs d'une petite quantité de sulfure métallique. Ces cristaux, d'abord microscopiques, grossissent peu à peu et, au bout d'un temps variable avec les circonstances, le dépôt de vermillon est changé entièrement en beaux cristaux rouge cinabre, très brillants, que l'on peut facilement séparer de la solution alcaline au milieu de laquelle ils se sont formés.

PROTOSULFURE D'ÉTAIN.

Quand on chauffe doucement un mélange à atomes égaux de soufre et de limaille d'étain, la majeure partie du soufre distille et l'on obtient une masse grise et terne. Chaque fragment de limaille s'est recouvert d'une couche de sulfure; mais, comme la température n'est pas suffisamment élevée pour fondre celui-ci, il a protégé le métal, surtout si l'on mélange de nouveau cette matière avec du soufre et que l'on chauffe au rouge on obtient après refroidissement un culot de matière fondue à cassure lamelleuse et brillante.

Pour purifier ce sulfure on le chauffe dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène; la masse fond au rouge sombre, et commence à donner des vapeurs au rouge vif, puis on voit se former en avant et en arrière de la nacelle qui contient le sulfure brut des anneaux de sulfure sublimé qui affectent le plus souvent la forme de losanges minces et brillants dont l'angle est très voisin de 90°. Ils fondent à une température voisine de celle à laquelle ils se déposent et donnent un liquide mobile qui se rassemble au fond du tube.

Le protosulfure d'étain est une belle matière brillante, douée d'un éclat métallique bleuâtre comparable à celui de la galène. Il est mou, friable; sa cassure est lamelleuse et brillante; sa poussière tache les doigts, comme la plombagine ou le sulfure de molybdène; il fond au rouge et, quand il se solidifie, augmente notablement de volume au point de briser invariablement les creusets de terre ou de porcelaine dans lesquels l'opération s'effectue. A partir du rouge sombre il émet des vapeurs qui deviennent très abondantes au rouge vif; elles présentent une belle couleur verte qui rappelle la nuance de la raie principale du thallium; la densité à zéro du sulfure distillé est 5,0802.

La formation du protosulfure d'étain s'effectue sans dégagement de chaleur notable, aussi sa vapeur se dissocie telle sous l'influence de la chaleur. Si, en effet, on chauffe dans un courant d'hydrogène une certaine quantité de protosulfure d'étain distillé et pur, les vapeurs vertes apparaissent quand la température arrive au rouge sombre, et en même temps l'hydrogène entraîne avec lui des traces d'hydrogène sulfuré. A mesure que la température s'élève et que les vapeurs se forment en plus grande quantité, la proportion de ce gaz augmente, tout en restant toujours faible, et, au rouge vif, l'hydrogène passant avec une vitesse de 4^l à l'heure contient $\frac{37}{1000}$ environ de son volume d'hy-

drogène sulfuré. Quand le sulfure est tout entier volatilisé, il reste des globules d'étain pur dans la nacelle.

Ce fait tient à ce que sous l'action de la chaleur une portion de la vapeur se décompose, le soufre mis en liberté se combine directement à l'hydrogène dans les régions plus froides du tube et l'acide sulfhydrique, qui, au-dessous de 400°, n'éprouve aucune décomposition sensible, se dégage avec l'hydrogène; la dissociation étant d'autant plus grande que la température est plus haute, on comprend qu'il y ait plus d'hydrogène sulfuré formé au rouge blanc qu'au rouge sombre, puisqu'il y a plus de soufre mis en liberté et capable de s'unir à l'hydrogène dans les parties du tube où la température est convenable, Quant à l'étain, qui est peu volatil, on devra le retrouver dans les points les plus chauds du tube, là où la vapeur s'est dissociée, c'est en effet ce qui a lieu; la nacelle est tapissée de gouttelettes fines de ce métal et l'on en retrouve aussi sur les parois du tube au-dessus de la nacelle; cependant la plupart d'entre elles ont coulé en vertu de leur poids et sont venues se rassembler en gouttes plus volumineuses au fond de la nacelle; de plus, là où est déposé l'anneau de cristaux, celui-ci a fondu aux points les plus rapprochés de la nacelle, le sulfure présentait en ces points une tension notable de vapeur; aussi, là encore, sur les bords extrêmes de l'anneau, on trouve quelques gouttes d'étain qui prouvent que la vapeur y était dissociée; le métal mis en liberté est resté sur place et le soufre, entraîné dans des régions plus froides, s'est dégagé à l'état d'hydrogène sulfuré.

Le phénomène ne peut pas être attribué à une action réductrice de l'hydrogène sur le sulfure, car il faudrait pour cela que la chaleur de formation du protosulfure d'étain fût inférieure à celle de l'hydrogène sulfuré (4,8), ce qui est peu probable, la chaleur de formation des sulfures métalliques, à part celui d'argent, variant entre 10^{Cal}

et 40^{Cal}; d'ailleurs l'étain décompose très facilement l'hydrogène sulfuré; déjà une lame de ce métal enfermée dans un tube de verre avec de l'acide sulfhydrique sec et chauffée à 100° se recouvre d'un enduit brun de protosulfure; à température un peu plus haute, quand l'étain est fondu, mais quand l'hydrogène sulfuré n'éprouve pas encore trace de décomposition sous l'influence de la chaleur, le métal se recouvre d'une couche terne, cohérente, d'aspect métallique; c'est du protosulfure qui, ne fondant pas dans ces conditions, enveloppe le métal d'une couche protectrice; si l'on vient à la rompre en agitant le tube on voit apparaître la surface très brillante de l'étain fondu, mais presque immédiatement elle se ternit et se recouvre d'une nouvelle couche de sulfure. Ainsi l'étain décompose l'acide sulfhydrique facilement et à basse température, l'hydrogène ne réduit pas le protosulfure et la formation d'hydrogène sulfuré dans l'expérience précédente est bien due à la dissociation de la vapeur.

Le proto-sulfure d'étain ne se dissout pas sensiblement à la température ordinaire dans une solution de monosulfure de potassium pur; tant que celle-ci ne contient pas 200^{g} environ de monosulfure pour 100 d'eau, on n'y découvre que de très faibles quantités d'étain. Il n'en est plus de même avec une liqueur plus riche en sulfure alcalin; dans ce cas on voit le sulfure métallique se transformer peu à peu, et d'autant plus vite que la solution est plus concentrée, en donnant une masse grise et spongieuse d'étain pur. On en retrouve aussi en dissolution des quantités considérables, mais non plus sous la forme de protosulfure, car, en ajoutant un acide étendu, il se sépare des flocons jaunes de bisulfure hydraté. La réaction qui a lieu entre les monosulfures d'étain et de potassium est donc fort simple : 1° le sulfure métallique n'agit pas et ne se dissout pas en quantité appréciable tant que le sulfure alcalin n'atteint pas une certaine concentration; 2° quand

celle-ci est suffisante pour que la formation du système $2SnS + K^2S$ dégage moins de chaleur que celle du système $SnS^2 + K^2S + Sn$ (il se forme en effet du sulfostannate de potasse), ce dernier prend naissance; le monosulfure d'étain se dédouble alors en métal et bisulfure, qui se combinant au sulfure de potassium donne un sulfostannate alcalin. C'est exactement ce qui, nous le savons, se produira entre le protoxyde d'étain et la potasse $2SnO + K^2O = SnO^2, K^2O + Sn$, avec cette différence que dans le cas actuel l'oxygène est remplacé par du soufre.

Ce dédoublement du proto-sulfure est d'autant plus rapide que la liqueur est plus concentrée et plus chaude; il peut du reste demeurer incomplet, grâce à l'établissement d'un état particulier d'équilibre; ce dernier ne se produit qu'à la suite de la formation du sulfostannate de potasse, demeuré libre dans la liqueur, quand il se trouve en proportion insuffisante pour provoquer la séparation d'une nouvelle quantité d'étain.

Quand on opère avec une solution très concentrée de sulfure de potassium, la réaction présente une phase de plus; l'étain qui se dépose est en effet capable d'attaquer le sulfure alcalin avec formation de potasse et dégagement d'hydrogène,

$$Sn + 3K^2S + 2H^2O = SnS^2, K^2S + 2K^2O + H^2;$$

aussi, quand on chauffe une lame d'étain avec du sulfure de potassium, presque saturé, on la voit perdre son poli, de nombreuses bulles très fines se dégagent de tous les points de la surface, et du sulfostannate de potasse se dissout dans la liqueur; cette réaction est du reste très lente, même à la température d'ébullition de la solution employée.

Les phénomènes sont un peu plus compliqués, quand on opère au contact de l'air. Une solution de monosulfure de

potassium dans de l'eau non bouillie dissout toujours un certain poids, très faible d'ailleurs, de protosulfure d'étain, et, si l'on y fait passer un courant d'air ou d'oxygène, le poids de sulfure d'étain dissous augmente avec la durée de l'expérience. Or, on sait que l'oxygène décompose le monosulfure de potassium dissous en donnant de la potasse et du soufre; celui-ci s'unit à la quantité moléculaire à l'état de sulfostannate. En effet, d'une part, l'addition d'un acide étendu détermine dans la liqueur la formation d'un précipité jaune de bisulfure d'étain; d'autre part le protosulfure d'étain qui demeure inaltéré dans une solution étendue de monosulfure de potassium s'y dissout abondamment dès qu'on ajoute un peu de soufre; en même temps ce dernier disparaît et la liqueur reste incolore.

Ainsi la petite quantité d'étain que retient une solution à faible titre en monosulfure de potassium, mise en contact avec un excès de protosulfure de ce métal, tient à une action secondaire que provoque l'oxygène atmosphérique; mais nous avons dit qu'il se forme de la potasse, et celle-ci réagit à son tour. Si l'on ajoute en effet à de l'eau tenant en suspension du protosulfure d'étain, ce dernier est parallèlement décomposé

$$SnS + K^2O = SnO + K^2S;$$

mais comme, d'autre part, l'oxyde d'étain décompose le sulfure de potassium $SnO + K^2S = SnS^2 + K^2O$, ces deux réactions inverses, toutes deux possibles, se limitent réciproprement, et dans ce cas encore il existe à toute température une infinité de proportions de sulfure de potassium et de potasse, capables de se tenir deux à deux respectivement en équilibre vis-à-vis le protoxyde et le protosulfure d'étain. Il est à remarquer que les proportions sont très inégales; on trouve par exemple à 16°, par la décomposition de liqueurs qui n'agissent plus en pré-

sence d'un excès de protosulfure d'étain :

Eau.	Monosulfure de potassium.	Potasse.
1000.....	5	62,7
»	8	129,5
»	11	204,4

La décomposition du protosulfure d'étain par la potasse s'effectue d'autant mieux qu'on opère à température plus élevée, ou avec une solution plus riche en alcali; une liqueur concentrée le détruit presque immédiatement en ne laissant que de l'étain métallique, ce qui tient à une double cause; d'abord le sulfure de potassium qui se produit, dès qu'il atteint un certain degré de concentration, dédouble le protosulfure d'étain, comme on l'a déjà dit; ensuite la potasse transforme le protoxyde d'étain formé, en stannate alcalin et métal.

En fin de compte, la liqueur surnageant, le dépôt d'étain contient de la potasse, du monosulfure de potassium, du stannate et du sulfostannate de potasse; si on lui ajoute de l'eau, l'équilibre est rompu, et comme une petite quantité de sulfure de potassium suffit pour contrebalancer l'action d'une proportion bien supérieure de potasse, on voit l'étain noircir, grâce à la formation d'un dépôt de protosulfure d'étain à sa surface; il suffit de concentrer la liqueur ou de lui ajouter de la potasse, pour voir cette coloration disparaître, et le dépôt reprendre son aspect métallique.

En définitive, quand on fait agir du monosulfure de potassium sur du protosulfure d'étain au contact de l'air, la liqueur alcaline, même étendue, dissout un peu de protosulfure métallique, mais à la faveur de l'oxygène qui le transforme en bisulfure soluble dans le sulfure de potassium, en même temps, il se produit un peu de potasse, la réaction continue ainsi très lentement à mesure que la

liqueur emprunte de l'oxygène à l'atmosphère. Si la liqueur primitive est assez concentrée, le protosulfure métallique se décompose avec formation de sulfostannate d'étain métallique. Quant à la potasse formée sous l'influence de l'air, elle est en quantité trop petite pour agir en présence d'un grand excès de sulfure de potassium, et par suite le protoxyde d'étain ne peut pas prendre naissance.

Le monosulfure de sodium se comporte en présence du protosulfure d'étain tout comme celui de potassium; il donne lieu à des réactions tout à fait analogues.

Le monosulfure d'ammonium pur ne dissout pas le protosulfure d'étain mieux que ne le font les sulfures de potassium et de sodium, que l'on opère à chaud ou à la température ordinaire; il en est de même lorsque, au lieu d'employer des solutions relativement étendues, on les prend très concentrées, mais on n'observe plus comme avec le sulfure de potassium le dédoublement du protosulfure d'étain en bisulfure et métal. Quand le sulfhydrate d'ammoniaque n'est pas incolore, on lui fait perdre toute nuance jaune, en l'agitant pendant quelques instants avec le sulfure métallique et celui-ci se dissout partiellement en devenant bisulfure d'étain qui se précipite en flocons jaunes dès qu'on ajoute à la liqueur un acide étendu.

On peut donc regarder comme nulle l'action que le monosulfure d'ammonium exerce sur le protosulfure d'étain, en vase clos; il n'en est pas de même si l'opération se fait au contact de l'air, son oxygène décomposant le sulfure alcalin, et de l'ammoniaque devient libre, ainsi que du soufre. Ce dernier se dissout dans la liqueur qu'il colore en jaune plus ou moins foncé, mais le protosulfure d'étain réduit immédiatement le persulfure d'ammonium en le transformant en bisulfure, qui lui-même se dissout à l'état de sulfostannate ammoniacal. Il

est facile de le constater en abandonnant dans un flacon mal fermé un mélange de protosulfure d'étain et d'ammonium purs; le sulfure métallique se sépare bientôt au fond du vase, et l'air qui s'y introduit ne tarde pas à jaunir la liqueur. Si l'on agite alors le flacon pour remettre le sulfure d'étain en suspension, la liqueur qui se sépare est incolore comme elle était tout d'abord, mais on y retrouve de l'étain sous la forme de bisulfure, et en quantité d'autant plus considérable que le contact avec l'air a duré plus longtemps. On peut encore dissoudre beaucoup de protosulfure d'étain, en dirigeant dans la dissolution un courant d'oxygène, ou simplement d'air préalablement dépouillé d'acide carbonique.

Quant à l'ammoniaque qui prend naissance sous l'influence de l'oxygène, son action est peu appréciable. Une solution concentrée de ce gaz mélangée avec du protosulfure d'étain l'attaque à chaud, comme à froid, même après un contact longtemps prolongé. Il se forme un peu de sulfure d'ammonium qui tient en équilibre l'ammoniaque isolée et en même temps une faible quantité de protoxyde d'étain. Il convient cependant de noter l'aspect présenté par le sulfure d'étain dans une dissolution fortement ammoniacale; ce sulfure est comme émulsionné, il reste en suspension, formant une liqueur trouble, d'un brun presque noir, et sous cette forme il passe à travers les filtres avec obstination.

Les choses restent en cet état quand on opère à l'abri de l'air atmosphérique, mais dans un vase ouvert la liqueur ne tarde pas à s'éclaircir, et le protosulfure d'étain disparaît tout entier, laissant à sa place une solution alcaline d'un jaune plus ou moins foncé; on comprend bien qu'il en doit être ainsi. En effet, tout d'abord, la réaction

$$2\,AzH^3 + SnS + H^2O = (AzH^4)^2S + SnO$$

s'est produite jusqu'à ce que l'action inverse vînt la limi-

ter, en établissant un état d'équilibre qui, à l'abri de l'oxygène de l'air, aurait indéfiniment persisté. Mais, 1° cet oxygène détruit le sulfhydrate d'ammoniaque en régénérant de l'ammoniaque et donnant du soufre qui transforme une partie du protosulfure métallique en bisulfure soluble dans la liqueur; 2° le protoxyde d'étain, sur lequel l'ammoniaque n'a pas d'action, s'oxyde sous son influence et devient acide stannique hydraté, très soluble dans la liqueur alcaline. De là deux causes simultanées de transformation du protosulfure d'étain, qui au bout d'un certain temps le font entièrement disparaître.

Ainsi donc les monosulfures alcalins, et en dissolution peu concentrée, n'ont aucune action sur le protosulfure d'étain et celui-ci, loin de s'y dissoudre, comme on l'admet souvent, y est au contraire insoluble. Les petites quantités d'étain que ces liqueurs tiennent en dissolution proviennent de ce fait que dans la préparation du monosulfure il est très difficile d'éviter d'une manière absolue le contact de l'air, et d'ailleurs les flocons jaunes que l'on voit apparaître quand on décompose la liqueur par un acide étendu montrent clairement que le métal qu'elle renferme s'y trouve à l'état de bisulfure et non pas de protosulfure d'étain. Cette propriété a une certaine importance au point de vue analytique; le protosulfure d'étain figure en effet au nombre de ceux qu'on regarde comme solubles dans les sulfures alcalins et qu'il est par suite aisé de séparer à l'aide de ces réactifs des sulfures qui y sont insolubles : cela peut entraîner une erreur. On se sert habituellement de sulfhydrate d'ammoniaque pour effectuer cette séparation; or, comme il est rarement incolore, il dissout du protosulfure d'étain tant qu'il contient du soufre en excès, puis cesse de l'attaquer dès qu'il est repassé lui-même à l'état de monosulfure. Le protosulfure d'étain se dissout ainsi partiellement d'autant mieux que le sulfure alcalin est plus sulfuré, d'autant moins qu'il est plus pur, et l'on

peut en trouver à la fois dans les portions que le sulfhydrate d'ammoniaque dissout et dans celles qu'il laisse inaltérées. On échappe sans difficulté à cette cause d'erreur en faisant usage non pas de sulfhydrate d'ammoniaque pur, mais de sulfure sulfuré. Le sulfhydrate d'ammoniaque peut, à la température ordinaire, dissoudre de grandes quantités de soufre, qui le transforment en polysulfures, et, en en introduisant à l'avance une certaine proportion dans le réactif, on serait assuré de faire passer tout l'étain à l'état de bisulfure soluble et de supprimer la cause d'incertitude qui résulte de l'insolubilité du protosulfure. L'introduction du soufre n'apporte du reste aucun embarras, aucune perturbation dans la marche de l'analyse.

Les sulfures alcalins ne sont pas les seuls à agir comme il vient d'être dit sur le protosulfure d'étain : les sulfures alcalino-terreux se comportent d'une manière analogue; les uns et les autres se dissolvent aisément en présence d'un excès de soufre. On peut ainsi obtenir très purs, et sous la forme de cristaux bien nets, un certain nombre de sulfostannates.

Lorsqu'on fait agir des sulfures solubles sur les sulfures d'étain, on peut obtenir à l'état de cristaux parfaitement nets des sels analogues aux stannates, dans lesquels l'oxygène est remplacé par du soufre ou du sélénium.

Sulfostannate de potasse $SnS^2, K^2S, 3H^2O$. — Le protosulfure d'étain se dissout très facilement dans les polysulfures de potassium; en même temps la liqueur se décolore; le protosulfure d'étain se change alors en bisulfure qui s'unit au monosulfure de potassium pour former le sulfostannate de potasse. Mais ce sel peut être obtenu plus facilement de la façon que voici. On ajoute à une solution concentrée et titrée de monosulfure de potassium les poids de soufre et d'étain capables de s'y combiner pour former le sulfostannate et l'on fait bouillir; tout se dissout. Si l'on maintient un peu d'étain en excès, la liqueur filtrée,

une fois la réaction terminée, contient du sulfostannate de potasse pur. La solution est jaune clair : concentrée à l'ébullition elle dépose, en se refroidissant, de beaux prismes transparents, incolores ou très faiblement jaunes; évaporée lentement dans le vide, elle se sursature avec une extrême facilité, puis, quand les cristaux se forment, ils prennent naissance en plusieurs points de la liqueur et finissent par la remplir entièrement. Le sulfostannate de potasse est très soluble dans l'eau ; une grande quantité de ce liquide le décompose avec dépôt de bisulfure d'étain hydraté.

Sulfostannate de soude $SnS^2, Na^2S, 3H^2O$. — Il s'obtient comme le sel correspondant de potasse et jouit de propriétés analogues.

Sulfostannate d'ammoniaque $3SnS^2, (AzH^4)^2S, 6H^2O$. — Le bisulfure d'étain anhydre est très peu soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, mais une solution de polysulfure d'ammonium attaque lentement, à la température ordinaire, les lames d'étain que l'on y plonge; la réaction est plus rapide quand on chauffe, mais le sulfure alcalin se dégage en partie. La transformation du sulfure d'ammonium en présence de l'étain, à froid, n'est jamais complète ; on obtient, quand la réaction cesse d'avoir lieu, une liqueur jaune, qui, évaporée dans le vide en présence de potasse et d'acide sulfurique, perd de l'eau et du sulfhydrate d'ammoniaque et finalement laisse des paillettes jaunes de sulfostannate d'ammoniaque que l'eau décompose en donnant un dépôt de bisulfure d'étain hydraté. Ces cristaux s'altèrent facilement même dans le vide; ils perdent une partie de leur eau, en prenant une teinte violacée à sa surface. Chauffés doucement, ils laissent dégager de l'eau, des vapeurs de sulfhydrate d'ammoniaque et enfin du soufre, tandis que l'étain reste à l'état de sulfure dans le résidu.

Sulfostannate de baryte $SnS^2, BaS, 8H^2O$. — Une

solution bouillante de monosulfure de baryum dissout facilement le soufre en donnant une liqueur qui attaque l'étain avec rapidité; la réaction ne cesse que lorsque tout le sulfure est transformé en sulfure double. On obtient ainsi une liqueur rougeâtre qui dépose, lorsqu'on l'évapore dans le vide, des cristaux transparents, jaune citron, solubles dans l'eau froide sans se décomposer; les acides étendus donnent immédiatement dans la solution un précipité jaune de bisulfure d'étain.

Sulfostannate de strontiane $SnS^2, SrS, 12H^2O$. — Il se produit dans les mêmes circonstances que celui de baryte. On peut aussi faire bouillir simplement de la strontiane, du soufre et de l'eau; la liqueur filtrée et rouge contient des polysulfures de strontium; bouillie avec un excès d'étain, elle en dissout une quantité notable et dépose, en refroidissant, quelques aiguilles mal définies; la dissolution de ces aiguilles est rouge foncé; elle abandonne, quand on l'évapore dans le vide, de gros prismes volumineux, transparents et incolores, quelquefois ternis à la surface par un peu de bisulfure d'étain qui se sépare en même temps qu'eux; en les dissolvant dans l'eau froide qui ne les altère pas et filtrant la solution on obtient un liquide incolore ou faiblement teinté de jaune, et celui-ci, évaporé dans le vide, donne de beaux cristaux de sulfostannate transparents et tout à fait purs.

Sulfostannate de chaux $SnS^2, 2CaS, 14H^2O$. — Le polysulfure de calcium qui provient de l'action du soufre sur un lait de chaux dissout à l'ébullition des quantités d'étain considérables, et la liqueur dépose en refroidissant un mélange de soufre et de sulfure de calcium. Le liquide filtré, séparé de ce dépôt et évaporé dans le vide, laisse déposer du soufre et du sulfostannate de chaux. Ces cristaux repris par l'eau froide, qui ne dissout pas le soufre, donnent une solution jaune rougeâtre; celle-ci, évaporée dans le vide, devient sirupeuse et finalement abandonne

des cristaux transparents et brillants de sulfostannate de chaux. C'est un sel jaune citron, soluble sans décomposition dans l'eau, et dont les propriétés sont très analogues à celles des autres sulfostannates précédemment décrits.

Action de l'acide chlorhydrique sur le protosulfure d'étain. — L'acide chlorhydrique sec n'attaque pas le sulfure d'étain cristallisé à la température ordinaire; mais dès qu'on chauffe la réaction commence : il se forme de l'acide sulfhydrique et du protochlorure d'étain et la décomposition est d'autant plus rapide que la température est plus élevée; on a

$$SnS + 2HCl = SnCl^2 + 2H^2S + (80{,}9 + 2.4{,}8 - 2.22{,}0 - Q)^{Cal}.$$

Il suffit, en effet, pour que cette réaction soit possible, que la chaleur de formation Q du protosulfure d'étain soit inférieure à $36^{Cal},5$, ce qui a certainement lieu.

Si l'on considère la réaction

$$SnS + 2HCl = SnCl^2{}_{diss} + 2H^2S_{diss} + (81{,}3 + 2.9{,}8 - 2.39{,}4 - Q)$$

on voit qu'elle est possible même avec de l'acide très dilué, et de fait, à la température ordinaire, l'acide chlorhydrique peut attaquer le sulfure d'étain cristallisé; mais le degré de concentration de l'acide joue un grand rôle dans le phénomène. Berthelot a montré en effet (*Mécan. chim.*, p. 149, 153-505) que les solutions qui contiennent des hydrates stables seuls et celles qui renferment, en outre, des hydrates dissociables, c'est-à-dire de l'acide chlorhydrique anhydre, donnent des réactions différentes; les secondes produisant quelquefois même des phénomènes inverses de ceux qui se produisent avec les premières.

Les faits que l'on observe avec le sulfure d'étain ont quelque analogie avec ceux que Berthelot a constatés sur la galène (II, p. 562-564). L'attaque de ce sulfure par l'acide étendu, à froid, commence déjà avec une liqueur renfermant 83^g d'acide pour 1000^g d'eau, liqueur bien

plus diluée que celle qui commence à contenir de l'acide anhydre. En présence d'un excès du sulfure, il se forme du chlorure d'étain, de l'acide sulfhydrique et bientôt l'équilibre s'établit dans des circonstances assez complexes qu'il est intéressant d'examiner.

1° Quand on dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution de protochlorure d'étain, le précipité formé n'a pas toujours le même aspect. On peut obtenir du sulfure brun marron foncé, mais on peut avoir aussi des paillettes brun rouge, micacées, chatoyantes. Elles se produisent dans un certain nombre de circonstances, et en particulier quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution saturée de protochlorure d'étain. Ces paillettes sont non pas du sulfure d'étain, mais un chlorosulfure qu'un excès d'hydrogène sulfuré décompose, ainsi que l'eau. Il est probable que la chaleur de formation de ce corps est intermédiaire entre celle du chlorure et celle du sulfure d'étain; son degré plus ou moins complet de décomposition par l'eau intervient dans l'établissement de l'équilibre.

2° Quand on met de l'acide chlorhydrique en présence d'un excès de sulfure d'étain ou quand on dirige un courant d'acide sulfhydrique dans une solution de protochlorure les choses se passent comme, par exemple, lorsqu'on fait agir du sulfate de plomb sur de l'acide chlorhydrique; au bout d'un certain temps, l'équilibre s'établit dans la liqueur : on trouve à chaque température une infinité de quantités d'acides sulfurique et chlorhydrique, capables de se tenir deux à deux, en équilibre vis-à-vis le chlorure et le sulfate de plomb. Il en est ici de même pour les acides sulfhydrique et chlorhydrique, qui se maintiennent en équilibre vis-à-vis le chlorure et le sulfure d'étain.

Si, au lieu de comparer entre elles les quantités de ces deux acides que renferme une liqueur en équilibre, on considère les proportions respectives d'acide chlorhy-

drique et de chlorure d'étain qu'elle contient, on aperçoit que pour chaque quantité d'acide il y en a deux de chlorure possibles et très différentes entre elles. On se rend compte de ce fait, singulier au premier abord, en remarquant que la solubilité de l'acide sulfhydrique dans une liqueur diminue à mesure qu'elle s'enrichit en protochlorure. D'une part, une solution chlorhydrique faible attaque peu le sulfure d'étain, il se forme un peu d'acide sulfhydrique qui se dissout dans la liqueur sans la saturer, et une petite quantité correspondante de chlorure d'étain. Si, d'autre part, on dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution saturée de protochlorure, ce gaz y est presque insoluble; il se forme du sulfure d'étain et en même temps une petite quantité d'acide chlorhydrique, capable d'équilibrer la faible proportion d'acide sulfhydrique qui sature la dissolution; mais il reste une grande masse de chlorure inaltéré. Or, si dans les deux expériences on fait en sorte que la quantité d'acide sulfhydrique soit la même, celles d'acide chlorhydrique correspondantes seront aussi identiques, mais les proportions de chlorure que renfermeront les liqueurs en équilibre seront très différentes. On voit que, dans l'établissement de l'équilibre, ce chlorure joue un rôle considérable et presque mécanique, en rendant la solubilité de l'hydrogène sulfuré de plus en plus faible, à mesure qu'il se trouve, lui, en proportion de plus en plus considérable dans la liqueur.

3° Il y avait à examiner si, dans les solutions acides concentrées, il peut se former un chlorhydrate de chlorure d'étain, dont la décomposition par l'hydrogène sulfuré ne s'effectuerait pas comme celle du chlorure; mais il n'en est rien. Quand on fait arriver un courant d'acide chlorhydrique sur des cristaux du chlorure $SnCl^2, 2H^2O$ ils donnent une solution acide de protochlorure et un nouvel hydrate $SnCl^2, H^2O$. Il se produit encore quand,

dans une solution saturée d'acide chlorhydrique et de chlorure d'étain, on laisse tomber des cristaux de l'hydrate $SnCl^2, 2H^2O$; ceux-ci blanchissent et se recouvrent de l'hydrate $SnCl^2, H^2O$, la chaleur de formation des hydrates dissociables d'acide chlorhydrique étant bien supérieure à celle que dégage $SnCl^2, H^2O$ en se combinant à une nouvelle molécule d'eau. Ainsi, dans les conditions ordinaires de température, il n'existe pas de chlorhydrate de chlorure dissociable par l'eau, et dont la présence serait venue compliquer encore les conditions de l'équilibre.

4° La température joue un très grand rôle dans le phénomène ; une solution acide, sans action à froid sur le sulfure d'étain, l'attaque à chaud, et comme l'acide sulfhydrique est d'autant moins soluble que la température de la liqueur est plus élevée, on comprend que les conditions d'équilibre soient essentiellement variables avec la température à laquelle on opère.

L'acide chlorhydrique attaque à froid le protosulfure d'étain hydraté, la réaction est plus rapide qu'avec le sulfure anhydre, et elle commence avec une liqueur plus étendue ; il se forme, en effet, du protochlorure d'étain dès que la solution renferme par litre 10^5 d'acide chlorhydrique. Les composés qui prennent naissance sont les mêmes qu'avec le sulfure cristallisé, et l'équilibre s'établit dans des conditions analogues ; ici, entre le chlorosulfure d'étain et le chlorure, ils interviennent, comme il a été expliqué plus haut, dans l'établissement de cet équilibre ; une fois qu'il est atteint, l'addition d'une petite quantité d'eau suffit pour le rompre et pour faire apparaître dans la liqueur claire un précipité de sulfure régénéré, qui se forme tantôt d'une manière immédiate et tantôt au bout de quelques minutes seulement.

Avec le séléniure d'étain les choses se passent tout comme avec le sulfure ; quant au tellurure que l'acide

chlorhydrique sec décompose aussi à chaud il n'est pas attaqué par cet acide même en solution concentrée.

PROTOSÉLÉNIURE D'ÉTAIN.

Quand on chauffe un mélange de sélénium pulvérisé et d'étain en limaille, la combinaison commence dès que le mélange fond, et elle a lieu avec dégagement notable de chaleur et de lumière; on obtient une masse métallique qui, chauffée dans un courant d'hydrogène, fond au rouge clair en donnant une vapeur faiblement verte; on voit bientôt se former des cristaux en avant et en arrière de la nacelle placée dans le tube de porcelaine, puis ils fondent, et le liquide qui en provient se réunit à la partie la plus basse du tube.

Le protoséléniure d'étain distillé est une substance brillante d'un éclat métallique bleuâtre, et tout à fait semblable au sulfure; ses cristaux ont le même aspect; comme lui, il se brise facilement; sa cassure est brillante et lamelleuse et sa poussière tache les doigts; il fond au rouge clair, puis se volatilise sans éprouver de décomposition notable. Le protoséléniure d'étain distillé, chauffé dans un courant d'hydrogène, se volatilise; il ne reste dans la nacelle qu'un très petit globule de métal fondu. La décomposition est donc excessivement faible à très haute température; la densité à zéro de ce séléniure est 6,179.

Séléniosulfostannate de potasse $SnSe^2, K^2S, 3H^2O$. — Si l'on ajoute à une solution titrée de monosulfure de potassium un poids de séléniure d'étain correspondant à celui de sulfure, ce dernier se dissout en même temps que l'étain; si ces deux corps sont employés en excès, leur dissolution cesse de s'effectuer quand tout le monosulfure de potassium est passé à l'état de sel double. On obtient de la sorte une liqueur rouge grenat qui, abandonnée

dans le vide sec, dépose de petits octaèdres transparents, très nets; ils ne tardent pas à s'accoler les uns aux autres en donnant une masse cristalline déliquescente. Les cristaux, purifiés par deux cristallisations successives, sont des octaèdres jaune clair, très solubles dans l'eau qu'ils colorent en rose ou en rouge, selon que la liqueur est plus ou moins concentrée. Cette solution est altérable à l'air en donnant de la potasse et un dépôt noir de sélénium cristallisé; les cristaux eux-mêmes sont décomposés par l'oxygène atmosphérique.

Séléniostannate de potasse $SnSe^2, K^2Se, 3H^2O$. — On l'obtient en saturant de biséléniure d'étain une solution de séléniure de potassium et évaporant la liqueur dans le vide. Les cristaux que l'on obtient sont encore plus altérables à l'air que les précédents. Comme eux, mais bien plus vite, ils perdent leur transparence, deviennent noirs à la surface et, traités par une petite quantité d'eau, ils s'y dissolvent en laissant un résidu cristallin de sélénium.

Séléniosulfostannate d'ammoniaque

$$3SnSe^2, (AzH^4)^2S, 3H^2O.$$

— Le biséléniure d'étain hydraté se dissout facilement à froid dans une solution concentrée de sulfhydrate d'ammoniaque; si l'on opère en présence d'un excès de biséléniure, la liqueur filtrée que l'on obtient est limpide, rouge et très altérable à l'air avec dépôt de sélénium. Évaporée dans le vide au-dessus de potasse et d'acide sulfurique, elle perd de l'eau et du sulfure alcalin, et laisse de petites paillettes jaune rouge encore plus altérables que les précédentes; exposés dans le vide, ces cristaux perdent de l'eau et s'altèrent en devenant violet foncé à la surface; l'eau les décompose avec séparation de flocons rouges de biséléniure d'étain.

PROTOTELLURE D'ÉTAIN.

Il se produit quand on chauffe un mélange à atomes égaux des deux éléments; la combinaison s'effectue quand l'étain fond, avec dégagement de lumière; elle laisse une masse gris terne et pulvérulente qui, chauffée dans un courant d'hydrogène, fond, commence à émettre, au rouge blanc, des vapeurs vertes comme celles du sulfure, puis distille très lentement, même au rouge blanc, et se condense en cristaux. Le tellurure d'étain est blanc grisâtre, fragile et à cassure grenue. Ses cristaux paraissent, à première vue, appartenir au système régulier; il ne se décompose pas sous l'action de la chaleur. Sa densité à zéro est 6,478.

Le tellure se dissout à l'ébullition dans les solutions concentrées de sulfures alcalins; mais l'opération effectuée en présence de lames d'étain ne donne pas lieu à la formation de composés tellurés analogues aux sulfostannates ou aux sulfoséléniostannates. Le tellure se dépose par refroidissement sous la forme de feuilles de fougère, constituées par de petits rhomboèdres, accolés les uns aux autres.

SULFURE D'ANTIMOINE.

Lorsqu'on traite du sulfure d'antimoine hydraté par une solution concentrée de monosulfure de potassium, il s'en dissout beaucoup, et l'on obtient une liqueur qui, évaporée en présence d'un excès de sulfure alcalin, dépose de gros cristaux; ils sont octaédriques, transparents, faiblement colorés en jaune, et leur composition est exprimée par la formule $2K^2S, Sb^2S^3$. L'eau froide les dédouble en donnant un dépôt orange et enlevant du sulfure de potassium tant qu'elle ne renferme pas une proportion

convenable de ce dernier, puis elle les dissout sans les altérer.

Si l'on sature de sulfure d'antimoine une solution peu concentrée de sulfure de potassium, on a une liqueur dans laquelle le sulfure $2K^2S, Sb^2S^3$ ne peut plus se former, mais qui peut donner naissance à un composé moins riche en sulfure alcalin, et peu soluble dans l'eau. Cette dissolution, évaporée dans le vide, dépose, en effet, bientôt des petits cristaux rouge clair, transparents, et terminés par deux pyramides allongées qui donnent au cristal l'apparence d'un fuseau; leur composition répond à la formule $2Sb^2S^3, K^2S, 3H^2O$.

Ce sulfure double est facilement altéré par la lumière. On le constate, par exemple, en abandonnant à l'air dans un flacon mal bouché la liqueur précédente; le sulfure alcalin est lentement décomposé par l'oxygène, et il se forme peu à peu des aiguilles fines de sulfure

$$2Sb^2S^3, K^2S, 3H^2O$$

qui remplissent tout le flacon. La masse rouge orangé ainsi produite brunit rapidement à la lumière du jour : elle noircit à la surface en quelques instants, quand on l'expose aux rayons du soleil.

Lorsqu'on fond un mélange en proportion convenable de sulfure d'antimoine, de carbonate de potasse et de soufre, on obtient une matière qui, lentement refroidie, laisse, quand on la reprend par l'eau froide, des cristaux rouges, transparents quand ils sont minces, et qui contiennent K^2S, Sb^2S^3. L'eau les décompose en leur enlevant du sulfure de potassium et donnant un dépôt rouge orangé.

Avant de donner naissance aux sulfures doubles dont il vient d'être question, le sulfure de potassium transforme le sulfure d'antimoine d'une manière assez remarquable. Si, à du sulfure orangé mis en suspension dans l'eau, on

ajoute quelques gouttes de sulfure de potassium, la couleur du sulfure d'antimoine change peu à peu, et au bout de quelques instants tout se prend en une gelée compacte; celle-ci a l'aspect d'une masse brun rouge, couleur de foie, et soluble dans un excès de sulfure alcalin en donnant une solution jaune clair. Si l'on n'ajoute qu'une trace de sulfure de potassium, il faut attendre plusieurs minutes avant de voir la transformation commencer, et ce n'est qu'au bout de quelques heures que la masse se prend en gelée à peine consistante à cause de la faible quantité de sulfure métallique dissoute et modifiée par le sulfure alcalin que renferme la liqueur.

Toute dissolution formée en présence d'un excès de sulfure d'antimoine, puis filtrée, est un liquide jaune clair décomposable par l'eau. Un excès de liquide le colore en rouge plus ou moins foncé suivant la concentration de la liqueur primitive, et, après un laps de temps qui peut varier de quelques minutes à 24 heures, tout se prend en une gelée transparente dont la teinte varie du jaune rougeâtre au rouge carmin foncé, selon qu'il y avait peu ou beaucoup de sulfure métallique dissous. Cette transformation n'a jamais lieu quand la liqueur primitive a été préparée en présence d'un excès de sulfure de potassium.

Ainsi, prenons du sulfure orangé en suspension dans l'eau, et ajoutons-y quelques gouttes de sulfure de potassium; la masse se prend en un instant en une pâte molle, sans changement sensible de couleur, puis elle devient rouge; on ajoute alors du sulfure alcalin de manière à dissoudre la majeure partie du sulfure d'antimoine, on agite vivement et l'on filtre, puis on sépare en quatre parties la liqueur jaune clair ainsi obtenue.

La première partie, conservée dans un tube scellé, y reste indéfiniment inaltérée. La seconde, abandonnée à l'air, donne peu à peu un dépôt rouge orangé, et en fines ai-

guilles du sulfure $2Sb^2S^3, K^2S$ qui se forme à mesure que l'oxygène décompose le sulfure de potassium. La troisième, étendue de 8 à 10 fois son volume d'eau, devient rouge groseille foncé, au bout de quelques secondes, puis se prend en gelée. La quatrième, additionnée d'une goutte de sulfure de potassium, puis étendue de 8 à 10 fois son volume d'eau, ne se colore nullement, même après plusieurs jours, si on la conserve en vase clos; mais, si on l'expose à l'air, l'oxygène décompose peu à peu le sulfure alcalin en excès, la coloration rouge apparaît bientôt à la surface du liquide, se propage lentement à toute sa masse, et finalement la liqueur devenue rouge se prend en gelée.

La solution, saturée de sulfure d'antimoine, puis additionnée de quelques gouttes de sulfure alcalin, qui peut être étendue d'eau sans se colorer, donne, quand on l'évapore lentement dans le vide, des cristaux de sulfure $2Sb^2S^3, K^2S, 3H^2O$, tantôt libres, tantôt groupés en petits amas. Quand, par suite de l'évaporation, la liqueur mère devient très chargée de sulfure alcalin, ce sont les cristaux du sel double $2K^2S\,Sb^2S^3$ qui prennent naissance.

L'action du sulfure de potassium sur celui d'antimoine peut, comme on le voit, donner lieu à la formation de sulfure d'antimoine colloïdal; celle-ci est rattachée à la production de sulfures doubles analogues à ceux dont Berthelot a reconnu l'existence, en étudiant au calorimètre l'action du sulfure d'antimoine sur le sulfure de sodium (*Comptes rendus*, t. XCII, p. 27).

Lorsqu'on introduit du sulfure d'antimoine hydraté dans une solution froide et concentrée de sulfure de potassium saturée de soufre, le sulfure métallique se dissout et, à sa place, se déposent des flocons jaunes qu'on aurait pu prendre *a priori* pour du persulfure d'antimoine; mais il n'en est rien, et les flocons ne sont autre chose que

du soufre qui se sépare, en même temps que la liqueur perd sa teinte rouge. Le sulfure d'antimoine décompose le persulfure alcalin, en formant un sel double avec le monosulfure de potassium ; il suffit, en effet, pour que cette réaction soit exothermique, que la chaleur de formation du sulfure double qui prend naissance soit supérieure à la chaleur que dégage S^3 en s'unissant à K^2S pour donner le persulfure ; or, cette dernière, déterminée par M. Sabatier, est 15, 1 pour le polysulfure solide, et pour le même corps dissous, 5, 9 seulement.

Les sulfures doubles qui viennent d'être décrits peuvent être obtenus également avec le sulfure d'antimoine anhydre ; celui-ci, pulvérisé et mis en contact avec une dissolution concentrée de sulfure alcalin, se prend en masse compacte. Si l'on agite pour éviter cette solidification, la température s'élève beaucoup, et il se dissout une grande quantité de sulfure ; la liqueur, en se refroidissant, se remplit d'une masse jaune rougeâtre sensible à la lumière, et formée par un amas d'aiguilles du sulfure $2\,Sb^2S^3, K^2S, 3\,H^2O$. Une liqueur moyennement concentrée et titrée donne, quand on l'évapore, des cristaux bipyramidés de ce sel double, puis, quand la liqueur devient plus chargée de sulfure alcalin, des cristaux du sulfure double $2\,K^2S, Sb^2S^3, 7\,H^2O$.

Le sulfure d'antimoine orangé précipité se dissout à froid dans l'acide chlorhydrique suffisamment concentré, en dégageant de l'acide sulfhydrique qui sature la liqueur. Entre le chlorure d'antimoine et l'acide sulfhydrique d'un côté, entre le sulfure d'antimoine et l'acide chlorhydrique de l'autre, se produisent des actions inverses et réciproques, qui donnent lieu à des chlorosulfures, chlorhydrates, etc., qui ont été étudiés par Berthelot (*Comptes rendus,* t. XCII, p. 22, 86). Un état particulier d'équilibre s'établit entre les corps qui se trouvent en présence ; il est, d'ailleurs, rompu quand on élève la

température de la liqueur ou quand on l'étend d'eau; ce liquide donne lieu à la formation d'un précipité orangé.

Quand on opère à chaud, les choses se passent d'une manière analogue; toutefois, les hydrates d'acide chlorhydrique sont plus facilement dissociables, et l'acide sulfhydrique se dissout en quantité d'autant moindre que la température est plus élevée; la quantité de ce gaz qui intervient pour déterminer l'équilibre diminue donc, à mesure qu'on chauffe davantage. L'acide chlorhydrique tend toujours cependant à décomposer le sulfure, l'hydrogène sulfuré à le reproduire, mais il arrive un instant où les conditions de température deviennent telles que le sulfure hydraté ne peut plus prendre naissance, et l'on voit apparaître alors du sulfure anhydre et cristallisé.

Ainsi, quand on fait bouillir du sulfure d'antimoine précipité orangé avec une dissolution étendue d'acide chlorhydrique, on n'observe tout d'abord rien qu'une lente attaque du sulfure avec dégagement d'hydrogène sulfuré; à mesure que l'eau s'évapore et que la liqueur se concentre, l'attaque du précipité devient plus facile, et bientôt l'action de l'acide sulfhydrique sur le chlorure d'antimoine dissous donne lieu à la production de quelques cristaux de sulfure anhydre, faciles à distinguer à leur couleur. En continuant de bouillir, la liqueur se concentre par degrés insensibles, les conditions d'équilibre se modifiant à chaque instant; le sulfure hydraté, moins stable que le sulfure anhydre, est attaqué de préférence par l'acide chlorhydrique, et la réaction inverse ne donne plus que du sulfure anhydre; aussi, au bout de quelques instants, le dépôt orangé est-il entièrement changé en une masse brillante, gris d'acier, formée de petits cristaux prismatiques, anhydres, doués, comme le sulfure naturel, de l'éclat métallique.

La formation de ces cristaux dans la liqueur bouillante commence quand celle-ci renferme par litre 54^{g} environ

d'acide chlorhydrique anhydre, dont une partie, d'ailleurs, est alors à l'état de chlorure d'antimoine. L'acide bromhydrique donne lieu à un phénomène analogue.

Lorsque l'on fait bouillir du sulfure d'antimoine orangé avec une dissolution d'acide sulfurique, ce n'est que lorsque celle-ci est devenue très concentrée, à la suite d'une ébullition prolongée, qu'il se produit un dégagement un peu abondant d'acide sulfhydrique et, en même temps, les sulfates décrits par M. Péligot commencent à se former; mais, comme l'hydrogène sulfuré dissous dans la liqueur peut réagir sur eux en donnant du sulfure d'antimoine, l'équilibre s'établit entre les divers corps mis en présence, comme dans le cas de l'acide chlorhydrique. Cet état d'équilibre se modifie continuellement, à mesure que l'ébullition se prolonge; du sulfure d'antimoine anhydre se produit comme au cas précédent et pour des raisons du même ordre, et bientôt tout le sulfure orangé a disparu, laissant à sa place des aiguilles brillantes et anhydres douées de l'éclat métallique.

La densité du sulfure d'antimoine anhydre éprouve quelques variations qui se rattachent à ses divers modes de préparation. Celle du sulfure naturel, qui, du reste, n'est pas pur, est voisine de 4,6 ou 4,7; le sulfure fondu, obtenu par combinaison directe du métal et du soufre, a une densité égale à 4,892; celle du sulfure obtenu par voie humide est 5,012.

Or, si l'on calcule la densité moyenne du sulfure d'antimoine à l'aide des densités du métal (6,72) et du soufre (1,97 et 2,07), on trouve les nombres 3,982 et 4,095; la combinaison du soufre et de l'antimoine est donc accompagnée d'une contraction considérable; ce fait est, du reste, d'accord avec la nature fortement exothermique de ce sulfure qui, d'après les déterminations de Berthelot, est formé à partir de ses éléments avec un dégagement de 34 calories.

D'après Fuchs, le sulfure d'antimoine fondu et coulé dans l'eau froide donne une masse dont la densité serait 4,15 ; cette matière donnerait une poudre rouge orangé. Je n'ai pu reproduire ce sulfure amorphe à poudre rouge ; le sulfure d'antimoine fondu, puis coulé dans l'eau froide, a le même aspect métallique que le sulfure ordinaire, et il donne, comme lui, une poudre foncée presque noire ; cependant sa densité est plus faible. J'ai trouvé, pour un sulfure coulé dans l'eau froide, et immédiatement après la trempe, des nombres compris entre 4,494 et 4,593, et pour une substance préparée de la même manière, mais après un intervalle de temps de 18 mois après la trempe, des nombres compris entre 4,217 et 4,305.

Quant au sulfure orangé, je n'ai pu l'obtenir exempt d'eau ; le précipité orangé de sulfure que donne l'hydrogène sulfuré dans les dissolutions d'antimoine est hydraté ; il retient de l'eau, même après avoir été maintenu pendant plusieurs jours dans le vide au-dessus d'acide sulfurique, et sa composition correspond alors à peu près à la formule Sb^2S^3, $2H^2O$. Quand on le chauffe au-dessus de 100°, l'eau se dégage et le sulfure devient anhydre, mais en même temps il change de couleur et prend l'aspect gris métallique du sulfure anhydre, obtenu par tout autre procédé.

SULFURE DE BISMUTH.

Le sulfure amorphe que l'on obtient en précipitant un sel de bismuth par de l'hydrogène sulfuré se dissout aisément à froid dans une solution de monosulfure de potassium en donnant une liqueur rouge, d'autant plus foncée que le sulfure alcalin est plus concentré ; si, quand la liqueur est saturée, on lui ajoute un excès du précipité de sulfure métallique, celui-ci demeure inaltéré tant que la température reste la même, mais il se dissout gra-

duellement et finit par disparaître tout entier quand on concentre la solution à l'aide de la chaleur et il reste alors une liqueur rouge, transparente, qui, si la quantité de sulfure de bismuth a été suffisante, dépose de beaux cristaux, quand on la laisse refroidir. Ce sont des rhomboèdres transparents, jaune rougeâtre, très nets et très brillants; ils possèdent une forte réfringence et donnent des jets de lumière colorés, quand on les fait se mouvoir dans la liqueur mère, éclairée par les rayons du soleil. Ces cristaux sont formés par une combinaison des deux sulfures mis en présence, et leur composition peut être représentée par la formule $Bi^2S^3, 4K^2S, 4H^2O$.

Ce sulfure double est très soluble dans la liqueur au milieu de laquelle il se forme, et les cristaux se déposent quand on concentre dans le vide une solution saturée à froid; mais, dans ces conditions, ils sont mélangés avec du sulfure de potassium hydraté. On ne peut songer à séparer les deux espèces de cristaux à la pince, car ceux de sulfure double sont instantanément décomposés par l'eau; la plus légère trace d'humidité les altère, et il est impossible de les manier dans l'atmosphère où la vapeur d'eau les noircit rapidement. Aussi, pour les isoler, il est préférable de les séparer d'une liqueur encore chaude; mais on ne peut plus les débarrasser de l'eau mère concentrée qui les imprègne en les séchant sur du papier qui, toujours plus ou moins humide, les noircirait, et l'on doit avoir recours à une plaque de porcelaine poreuse, qui a séjourné plusieurs jours au-dessus d'acide sulfurique, dans le vide. En faisant tomber la matière sur une telle plaque, dans l'air sec, l'eau mère est absorbée par la porcelaine, et les cristaux restent à l'état de pureté; il est d'ailleurs bien difficile d'éviter que quelque trace d'humidité n'en colore la surface, sans que, du reste, cela en fasse disparaître l'éclat, qui persiste en dépit de cette altération superficielle. Dans l'air sec, ils s'effleurissent

en perdant de l'eau ; quant à la liqueur mère, qui renferme une notable quantité de sel double, de faibles quantités d'eau la décomposent en donnant un précipité noir de sulfure de bismuth.

La décomposition de ce sulfure double peut conduire à préparer le sulfure de bismuth cristallisé comme celui d'argent (voir *Comptes rendus,* t. CXX, p. 91), par voie humide. Quand on introduit, en effet, dans une solution saturée à froid de sulfure de potassium, un excès de sulfure de bismuth, il s'en dissout une partie, et l'autre est inaltérée, la liqueur ne renfermant pas assez de sulfure alcalin pour que le sulfure double puisse se produire ; mais, si l'on vient à chauffer le mélange, de manière à concentrer lentement la liqueur, il arrive un moment où, à la température de l'expérience, la solution est assez concentrée pour ne pas décomposer le sel double, dont une petite quantité se formera. Si l'on opère dans un ballon chauffé sur un fourneau, sans précautions particulières, et dont les divers points ne sont, par conséquent, pas tous à la même température, le sulfure double produit dans les régions plus froides se décompose en d'autres points plus chauds, et le sulfure de bismuth séparé dans ces circonstances est cristallisé. En raison des variations de température qui ont lieu dans le ballon, du sulfure double se forme dans les parties les moins échauffées, se décompose dans celles qui, comme le fond du ballon, le sont davantage, et, comme le sulfure métallique cristallisé est plus difficilement attaqué par le sulfure alcalin que ne l'est le précipité amorphe, on voit celui-ci disparaître peu à peu, en se transformant en cristaux. On arrive à un résultat analogue en ajoutant à une liqueur chaude saturée des deux sulfures un peu d'eau qui détruit le sulfure double, et le sulfure de bismuth qui se produit dans ces conditions est encore cristallisé.

Au contraire, une solution saturée à froid de monosul-

fure de potassium, abandonnée en tube scellé avec un excès de sulfure amorphe de bismuth, ne donne quelque indice de cristallisation qu'au bout de plusieurs mois. Cette liqueur n'éprouve, en effet, que des variations très faibles de température, de sorte que la formation et la destruction successives de petites quantités de sulfure double, grâce auxquelles la cristallisation peut se produire, ne s'effectuent qu'avec une extrême lenteur.

Les cristaux de sulfure de bismuth ainsi obtenus sont toujours très petits; ils ont l'éclat et la couleur terne de la plombagine ; ils constituent, comme elle, une substance douce au toucher, tachant les doigts et le papier, et tout à fait analogue au sulfure naturel cristallisé. Avec le sulfure de sodium, les choses se passent d'une façon un peu différente. Le sulfure de bismuth est peu soluble à froid dans une solution saturée de ce sulfure alcalin ; si l'on évapore celle-ci à une température voisine de son point d'ébullition, elle se concentre rapidement, la solubilité du sulfure de sodium augmentant très vite quand la température s'élève, et, à un moment donné, elle arrive à une concentration telle que la formation d'une petite quantité de sulfure double peut avoir lieu ; mais, dans les régions plus chaudes du vase, celui-ci est immédiatement décomposé par la liqueur en régénérant du sulfure de bismuth qui, dans ces conditions, cristallise, comme il le fait dans le monosulfure de potassium ; aussi, bientôt, on voit le sulfure amorphe se transformer en cristaux, par un mécanisme analogue à celui qui a été indiqué précédemment.

La solution dans laquelle la cristallisation s'opère est faiblement colorée en rouge ; elle ne renferme que peu de sulfure de bismuth et elle se prend en masse presque solide quand on la laisse refroidir ; si, pendant qu'elle est bouillante, on la concentre davantage, elle ne retient jamais en dissolution que de faibles quantités de sulfure

métallique ; le sulfure double formé ne s'y trouve jamais en proportion suffisante pour que la liqueur en soit saturée ; aussi ne se dépose-t-il pas sous la forme de cristaux.

SULFURE DE CUIVRE.

Quand on introduit du protosulfure de cuivre, précipité et encore humide, dans une solution concentrée et froide de monosulfure de potassium, la liqueur se colore en orangé, et, au bout de quelques heures, le précipité est changé en cristaux. Ce sont, suivant les circonstances, des lames à quatre ou à huit pans, transparentes quand elles sont très minces, en laissant passer une lumière rouge foncé, ou bien de longues aiguilles minces et fines, très brillantes, à reflets verdâtres chatoyants. Quand on opère à la température de l'ébullition, le sulfure métallique se change presque instantanément en une masse volumineuse et feutrée, qui remplit toute la liqueur ; elle est constituée par des aiguilles très fines, de couleur bronzée et d'aspect métallique. Tous ces cristaux ont la même composition exprimée par la formule $4\,Cu^2S, K^2S$.

Si la liqueur alcaline ne dépasse pas un certain degré de concentration, le sulfure amorphe CuS ne s'y transforme pas en cristaux, même après un contact de plusieurs mois. On voit qu'il se passe là quelque chose d'analogue à ce que nous avons constaté avec le sulfure de mercure, mais il y a tout d'abord dédoublement du sulfure CuS en soufre et en sulfure Cu^2S, qui s'unit au sulfure alcalin.

On a :

$$6\,CuS\ sol + K^2S\ diss = 3\,Cu^2S\ sol + K^2S^4\ diss + 5^{cal},9.$$

On ne tient pas compte ici de la chaleur de combinaison du sulfure Cu^2S avec le sulfure alcalin, mais on voit que

la concentration de la liqueur peut jouer un rôle considérable et changer le signe de la variation de chaleur; on se rend ainsi compte de ce fait qu'au-dessous d'un certain degré de concentration, le sulfure CuS ne se décompose pas et la combinaison cristallisée ne se produit plus.

Il est facile de constater par l'expérience ce dédoublement du sulfure CuS. Si l'on prend une solution de monosulfure de potassium pur, elle est incolore et ne donne, avec les acides étendus, qu'un imperceptible dépôt de soufre qui la rend à peine opaline; cette même liqueur, après avoir été mise en contact avec du sulfure de cuivre, et après la transformation de ce dernier, est devenue rouge orangé, comme les polysulfures alcalins; étendue d'eau et traitée par ces acides, elle donne alors un dépôt laiteux de soufre, qui se dépose en grumeaux lorsqu'on la fait bouillir. Or, d'une part, le sulfure double $4Cu^2S, K^2S$ est très peu soluble; une liqueur renfermant 100^g d'eau et 500^g de monosulfure de potassium retient à peine 5^g de sulfure Cu^2S dissous à la température ordinaire; d'autre part, il n'est pas possible d'admettre que le sulfure précipité Cu^2S est, comme l'avait pensé M. Thomson, un mélange de soufre et de sous-sulfure CuS; si, en effet, nous prenons une liqueur incapable de déterminer la formation des cristaux et qu'après l'avoir séparée en deux parties égales, nous mettions l'une d'elles en contact avec un certain poids de soufre, et l'autre en digestion avec une certaine quantité de sulfure précipité CuS, capable d'abandonner le même poids de soufre en devenant Cu^2S, on trouve qu'au bout de quelques jours tout le soufre s'est dissous dans la première liqueur, qui a pris la teinte des polysulfures; la seconde partie, au contraire, a pris une coloration jaune clair, et ne précipite pas de soufre quand on la traite par un acide étendu, car l'analyse montre qu'elle est formée de monosulfure alcalin tenant en dissolution une très faible

quantité de cuivre ; ce sulfure CuS ne peut donc être considéré comme un mélange de sulfure Cu^2S avec du soufre, qui se serait dissous dans ces circonstances.

Ainsi, une solution concentrée de monosulfure alcalin décompose le sulfure CuS ou Cu^2S et soufre, la chaleur de formation du polysulfure alcalin dépassant dans ces circonstances celle du protosulfure de cuivre, et le sulfure Cu^2S formé s'unit à du sulfure de potassium pour donner un sulfure double cristallisé. Dans une liqueur étendue, au contraire, la formation du sulfure CuS l'emporte sur celle du polysulfure alcalin et, conformément au principe du travail maximum, la décomposition du sulfure CuS n'a pas lieu : celui-ci peut rester indéfiniment dans la liqueur sans donner lieu à la formation de cristaux, puisqu'il ne se produit pas de sous-sulfure Cu^2S.

Le sulfure double $2Cu^2S.K^2S$ peut être obtenu aussi directement en partant du métal. Si l'on chauffe une lame de cuivre dans une solution concentrée et froide de monosulfure de potassium, elle se recouvre au bout de quelques heures, puis on la voit se recouvrir de belles aiguilles brillantes, qui augmentent peu à peu. Mais si l'on opère dans un vase fermé, les cristaux cessent de s'accroître au bout de quelques jours, et les choses restent indéfiniment en cet état, quelle que soit la durée de l'expérience. La réaction qui a lieu tout d'abord, puis qui s'arrête, est due à l'oxygène dissous dans la liqueur ou renfermé dans l'atmosphère du flacon ; il se forme d'abord du sulfure CuS et de la potasse, qui réagissent ensuite pour donner du sulfure double.

$$K^2S\,aq. + \tfrac{1}{2}O^2 + Cu = K^2O\,aq. + CuS\,sol. + 1^{Cal},4.$$

A mesure que se produit le sulfure CuS se transforme en Cu^2S, qui lui-même se combine à $2Cu^2S.K^2S$ et se sépare en petits cristaux. Le dépôt polysulfure, pour la réaction

s'arrête quand tout l'oxygène a disparu. A ce moment, cependant, le polysulfure alcalin formé agit encore sur le cuivre et donne une nouvelle quantité de sulfure double $4\,Cu^2S, K^2S$; en effet, la liqueur, une fois la réaction terminée, est parfaitement incolore, et il suffirait d'une très faible proportion de polysulfure pour lui donner une teinte jaune orangé caractéristique ; d'ailleurs, la réaction

$$K^2S^4 \text{ diss} + 6\,Cu = 3\,Cu^2S + K^2S \text{ diss} - 55^{cal},0.$$

est fortement exothermiqne.

On vérifie aisément, du reste, que l'attaque du cuivre est bien due à l'oxygène, en opérant avec une liqueur privée d'air et dans une atmosphère dépourvue de ce gaz. Dans ces conditions, le cuivre peut être mis en contact pendant plusieurs mois, avec une solution même saturée de monosulfure alcalin, sans être altéré et sans perdre son éclat. Quand la liqueur alcaline renferme de l'air, mais qu'elle est trop étendue pour dédoubler le sulfure de cuivre CuS, l'attaque du métal a lieu encore, tant qu'il y a de l'oxygène libre dans l'atmosphère du flacon, mais le composé double $4\,Cu^2S, K^2S$ ne se forme plus, et il se dépose simplement à la surface de la lame métallique un enduit noir, constitué par des petites écailles cristallines de protosulfure de cuivre CuS.

SULFURE D'ARGENT.

Le sulfure d'argent précipité, mis en contact à froid et à l'abri de la lumière avec une solution saturée de monosulfure de potassium, se transforme au bout de peu de temps ; il perd sa couleur noire et devient rouge, en même temps qu'il se change en petits cristaux accolés les uns aux autres, transparents quand ils sont minces, et laissant alors passer une lumière rouge grenat ; cette matière se

dissout fort peu dans la liqueur au milieu de laquelle elle a pris naissance; séchée à l'abri de l'acide carbonique sur une plaque de porcelaine, de manière à la bien débarrasser d'eau mère, elle présente une composition qui peut être représentée par la formule $4Ag^2S, K^2S, 2H^2O$.

Les cristaux ne sont transparents que sous une faible épaisseur, ce sont des paillettes brillantes qui, au microscope, se résolvent en groupes d'aiguilles terminées par des pointements, et associées entre elles de manière à se couper très fréquemment à angle droit.

Le même composé peut se produire à chaud; quand on fait bouillir avec du sulfure d'argent une dissolution quelconque de sulfure de potassium, l'eau s'évapore peu à peu, et bientôt la teneur du liquide en sulfure alcalin est suffisante pour permettre la transformation du sulfure métallique en substance cristallisée rouge, ayant la composition ci-dessus. Mais la solution alcaline est alors assez concentrée pour qu'il se dépose, pendant le refroidissement, des cristaux de sulfure de potassium, difficiles à séparer du sulfure double, aussi est-il préférable de préparer celui-ci dans une solution saturée simplement à froid.

Le sulfure double est altéré par la lumière qui le colore en gris foncé; il est décomposé par l'eau, et cela d'autant mieux que la température est plus élevée. Si par exemple on ajoute un peu d'eau à une liqueur bouillante dans laquelle les cristaux rouges viennent de se former, ceux-ci sont immédiatement détruits et l'on voit apparaître, à leur place, du sulfure d'argent noir, dont le volume est sensiblement moindre. Il en est de même avec l'eau froide, elle enlève une certaine quantité de sulfure alcalin au sel double, mais un équilibre ne tarde pas à s'établir entre l'eau, le sulfure double et les sulfures simples qui proviennent de sa décomposition, et celle-ci cesse d'avoir lieu dès que l'eau, à la température de 5°, renferme par litre 300^g environ de monosulfure de potassium.

Cette décomposition de sulfure double par l'eau permet de faire cristalliser le sulfure d'argent par voie humide. Considérons en effet une liqueur dont la composition soit telle que, dans les conditions de l'expérience, elle n'agisse ni sur le sulfure d'argent, ni sur le sel double, si ce n'est pour en dissoudre une très faible quantité, et mettons-la en contact avec du sulfure d'argent; sa température baissant peu à peu, il se formera quelques traces de sulfure double qui, si elle vient à se relever, se décomposeront en régénérant du sulfure d'argent, et celui-ci cristallise dans ces circonstances, ce qu'il ne fait pas lorsqu'on décompose brusquement le sulfure double par un excès d'eau. Si donc on introduit du sulfure d'argent précipité dans une solution convenablement concentrée de sulfure de potassium, il suffira que la température ne soit pas rigoureusement la même en tous les points du vase pour que, dans les régions les plus froides, il se produise du sulfure double qui, si la température s'élève, ou si l'on agite la masse, se décompose en formant du sulfure d'argent cristallisé. Celui-ci demeurera alors inaltéré, car, par le fait de la cristallisation, sa densité a augmenté, et il a perdu une certaine dose d'énergie, si bien que sa combinaison avec le sulfure alcalin est moins exothermique que celle du sulfure précipité amorphe; c'est donc celui-ci qui sera attaqué de préférence par le sulfure de potassium pour faire le sel double dont la destruction ultérieure donnera des cristaux de sulfure métallique et peu à peu le sulfure amorphe cristallisera tout entier. Il suffit de quelques jours pour obtenir ce résultat à la température de 20°, si l'on emploie une solution renfermant par litre $35^{o\!s}$ du sulfure alcalin.

D'ailleurs, la cristallisation du sulfure d'argent a lieu plus rapidement à chaud qu'à froid, et en effet les différences de température, entre les divers points d'un vase chauffé sans précautions particulières, sont plus grandes

que si ce vase est abandonné à la température ambiante. Les petits cristaux ainsi obtenus sont gris noir et doués de l'éclat métallique, comme ceux du sulfure d'argent naturel.

Au contact d'une solution saturée à froid de sulfure de sodium, le sulfure d'argent ne change pas de couleur; la solubilité de ce sulfure alcalin, bien inférieure à celle du sulfure de potassium, ne laisse pas la liqueur froide atteindre la composition limite qui permettrait l'existence du sulfure double. Mais, comme, à mesure que la température s'élève, la solubilité croît plus vite que la quantité de sulfure contenue dans la limite, il en résulte que, si l'on évapore à chaud, en présence de sulfure d'argent, une solution saturée à froid de sulfure de sodium, celle-ci se concentre peu à peu, et il arrive un moment où la quantité de sulfure alcalin dissous est suffisante pour permettre à un sulfure double de se former; on voit alors le sulfure d'argent noir se changer, en quelques instants, en une matière d'un beau rouge, formée de petits cristaux transparents; la liqueur qui bout à 110° renferme alors, par litre, environ 800^{g} de sulfure de sodium anhydre.

Pour isoler les cristaux, on peut filtrer rapidement à chaud, ou décanter la liqueur et faire tomber la matière cristallisée sur une plaque de porcelaine bien sèche, et préalablement portée à une température convenable; quelques précautions sont ici nécessaires, car, si la plaque n'est pas assez chaude, il se déposera du sulfure de sodium que la liqueur mère laissera cristalliser en se refroidissant et, si elle l'est trop, l'évaporation de cette même liqueur déposera encore du sulfure alcalin; on arrive cependant à séparer, avec assez de facilité, les cristaux rouges qui renferment $3Ag^2S$, Na^2S, $2H^2O$.

Ce sulfure double est, comme celui de potassium, immédiatement décomposé par l'eau froide, qui le change en

sulfure d'argent noir et floconneux; une dissolution saturée à froid de sulfure de sodium le colore immédiatement en noir.

Enfin, si l'on continue à concentrer à chaud la liqueur dans laquelle les cristaux précédents ont pris naissance, le sulfure d'argent se transforme en une poudre cristalline rouge vermillon; mais il est difficile de les séparer de la liqueur mère qui se prend en masse solide par le refroidissement et leur composition n'a pu être déterminée avec certitude.

SULFURE D'OR.

L'action d'un courant d'hydrogène sulfuré sur une dissolution étendue de chlorure d'or varie suivant les circonstances; si la liqueur est neutre, les premières bulles de gaz sulfuré déterminent une coloration brune qui s'accentue à mesure que le courant passe et, quand elle est saturée, elle n'a donné lieu à aucun dépôt de sulfure métallique; le liquide est brun foncé, transparent, traverse les filtres sans rien perdre de sa couleur; mais, abandonné à lui-même dans un vase fermé, et à la température ordinaire, il se modifie lentement, le sulfure d'or se transforme au bout de 24 heures ou d'un temps plus long, la liqueur encore très foncée se décolore quand on la filtre ou même si on la laisse en repos, elle dépose lentement du sulfure d'or gélatineux qui, agité avec de l'eau, y demeure longtemps en suspension en formant une liqueur colorée. L'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique à la dissolution foncée qui traverse les filtres, ou à celle qui renferme le dépôt gélatineux, détermine rapidement le dépôt d'or sous la forme d'une poudre noire, et la liqueur devient incolore; on arrive immédiatement à ce résultat quand on dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution acide de chlorure d'or.

Le sulfure d'or peut donc présenter des aspects très divers, depuis la matière soluble produite dans une liqueur neutre, ou obtenue comme l'a fait Schneider en dialysant une solution de cyanure d'or dans le cyanure de potassium saturé d'hydrogène sulfuré (*D. chem. Gesell.*, t. XXIV, p. 2241) jusqu'au sulfure noir, dense et insoluble dans l'eau. Ce sulfure, mis en contact avec un sulfure alcalin, donne lieu à des réactions de plusieurs espèces.

Si l'on ajoute peu à peu du monosulfure de sodium à du sulfure d'or noir, insoluble, il se dissout graduellement et un excès de sulfure alcalin donne une liqueur rouge orangé présentant l'odeur particulière aux solutions de persulfures alcalins. Cette dissolution, lentement évaporée dans le vide, dépose des agrégats de cristaux formés par des aiguilles incolores et transparentes, rayonnant autour d'un point; bien séchées sur de la porcelaine poreuse, leur composition peut être représentée par la formule

$$Au^2S, 2Na^2S, 20H^2O.$$

Ces cristaux noircissent à la surface sous l'action des substances organiques; ils sont très solubles dans l'eau en donnant une liqueur incolore dans laquelle les acides étendus forment immédiatement un dépôt de sulfure d'or.

Si le sulfure alcalin n'est qu'en très faible excès, on obtient une liqueur jaune orangé, qui dépose dans le vide des aiguilles fines de sulfure double $Au^2S, Na^2S, 10H^2O$ et l'eau mère, évaporée davantage, donne lieu à une dissolution sursaturée, qui tantôt se prend en masse, tantôt dépose de petits prismes, courts, déliquescents, ne renfermant pas d'or; très solubles dans l'eau, ils donnent une liqueur jaune dans laquelle les acides étendus produisent un abondant dépôt de soufre; ils sont formés par le bisulfure hydraté $Na^2S^2, 8H^2O$.

Ainsi, au contact du monosulfure de sodium en excès, le sulfure d'or passe à l'état de sulfure aureux Au^2S,

qui s'unit au sulfure alcalin, tandis que le soufre, mis en liberté, donne lieu à la formation de bisulfure de sodium.

Il en est autrement quand c'est le sulfure d'or qui est en excès. Il s'en dissout une certaine quantité, puis la portion non dissoute diminue de volume, change de couleur et, au bout de quelques jours, elle est transformée en une poudre dense, terne, jaune verdâtre, formée de très petits cristaux, accolés les uns aux autres et opaques; cette matière ne renferme pas de soufre : c'est de l'or pur, cristallisé par voie humide. La faible proportion de sulfure alcalin, mise au contact de l'excès de sulfure d'or, a formé d'abord un sulfure double et du bisulfure de sodium; celui-ci a continué à enlever du soufre au sulfure d'or, en mettant le métal en liberté, jusqu'à ce que le persulfure alcalin soit saturé de soufre; enfin le sulfure double, au contact de l'excès de sulfure d'or, se décompose à son tour et se change en persulfure alcalin tout en déposant du sulfure aureux. Si, quand tout le sulfure alcalin est saturé de soufre, il reste encore du sulfure d'or non décomposé, il n'éprouve plus de modification d'aucune espèce, le persulfure alcalin étant sans action sur lui.

Le sulfure d'or ne se dissout, en effet, pas sensiblement dans une dissolution de sulfure de sodium saturée de soufre; d'autre part, une solution de sulfure d'or dans le monosulfure alcalin en excès, étant additionnée de fragments de soufre, donne lieu à la formation d'un dépôt de sulfure noir qui augmente à mesure que le soufre se dissout et, quand la liqueur en est saturée, elle ne contient plus que des traces d'or. Enfin l'or mis en liberté ne peut donner lieu à aucune réaction inverse, car des feuilles d'or, abandonnées pendant 18 mois, au contact d'une solution de sulfure de sodium saturée de soufre, à la température ordinaire et en tube scellé, ne sont pas altérées par cette liqueur.

Quand on remplace le sulfure de sodium par celui de

potassium, on observe des faits analogues; mais le sulfure de potassium, beaucoup plus soluble dans l'eau que celui de sodium, donne naissance à des sels doubles, bien plus solubles, eux aussi, que ceux formés avec le sodium, et plus difficiles à isoler purs. Lorsqu'on dissout du sulfure d'or dans un très léger excès de sulfure de sodium, on obtient le plus souvent un résidu d'or métallique, qu'on opère à froid, ou à la température de 30° ou 40°; la liqueur filtrée, évaporée dans le vide, se concentre jusqu'à devenir un épais sirop rouge duquel se déposent enfin des cristaux qu'on peut débarrasser de leur eau mère en les déposant sur une plaque de porcelaine bien sèche et à l'abri de l'humidité; ce sont des aiguilles jaune d'or, déliquescentes, attirant avec rapidité la vapeur d'eau atmosphérique, et très solubles dans l'eau qu'elles colorent en jaune; la lumière leur fait subir une altération superficielle, qui les rend grises à la surface, et leur composition peut être représentée par la formule

$$Au^2S, 4K^2S^2, 12H^2O.$$

Quant à l'eau mère, elle se prend en masse quand on la concentre dans le vide, et il ne s'en sépare pas d'autre composé défini.

Enfin le monosulfure de potassium, mis en contact avec un excès de sulfure d'or, lui enlève du soufre et sépare de l'or métallique; les choses se passent tout à fait comme avec le sulfure de sodium et le sulfure de potassium saturé de soufre est, aussi bien que celui de sodium, dénué d'action à froid, et sur le sulfure d'or, et sur l'or que l'on maintient en contact avec lui.

SUR LES PROCÉDÉS EMPLOYÉS AU XVIe SIÈCLE POUR OBTENIR DES DÉPOTS MÉTALLIQUES SUR LES POTERIES, D'APRÈS LE MANUSCRIT DE PICCOLPASSI (1548);

PAR M. L. FRANCHET.

Lorsque dans l'étude sur les dépôts métalliques que j'ai publiée naguère (1), j'en vins à parler des procédés italiens, je signalais qu'ils nous avaient été transmis par le céramiste Piccolpassi, de Castel-Durante, qui, en 1548, écrivit une relation dans laquelle il faisait connaître les différents modes de fabrication en usage à cette époque. Ce précieux manuscrit qui a pour titre : *Li tre Libri dell' arte del Vasaio,* appartient aujourd'hui à la bibliothèque du musée de South Kensington et fut publié pour la première fois à Rome en 1857; cette édition fut traduite en français par Claudius Popelyn en 1860.

C'est également du manuscrit de Piccolpassi que Passeri tira son *Istoria della pitture in maiolica fatte in Pesaro* parue en 1758 et traduite en français en 1853 par H. Delange. Malheureusement Passeri a accumulé dans son livre une foule d'erreurs qui ont égaré, pendant de longues années, les recherches sur la céramique de la Renaissance italienne. Il faut cependant reconnaître que, dans son ignorance de la Chimie, il ne s'est pas permis de rien changer aux formules des reflets métalliques indiquées par Piccolpassi, ainsi que j'ai pu m'en rendre compte lorsque j'ai fait la traduction qui va suivre.

L'ouvrage d'Alfred Darcel, le *Musée de la Renais-*

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. IX, septembre 1906.

sance, paru en 1864, signalait une lacune dans la traduction de Piccolpassi par Cl. Popelyn, lacune qui consiste précisément dans la description des procédés des reflets métalliques. Or le savant bibliographe anglais, M. Solon, voulut bien m'envoyer récemment une copie du passage de Piccolpassi omis dans la traduction française. A ce sujet, M. Solon m'a fait part des remarques suivantes :

« L'édition de Piccolpassi publiée à Rome en 1857 fut préparée d'après une copie du manuscrit original. Cette copie était loin d'être correcte et complète ; c'est cependant d'après l'impression de 1857 que Cl. Popelyn avait fait sa traduction dont il a reproduit les erreurs. Quelque temps après la publication de l'édition de 1857, l'éditeur fut averti des différences qu'elle offrait avec l'original. Il fit alors imprimer une feuille volante d'errata qui restituait les passages omis. Mon exemplaire contient cette très rare feuille de supplément. »

La traduction de ce supplément présentait des difficultés par suite du style confus et souvent ambigu de Piccolpassi ; un certain nombre de mots eussent même été intraduisibles si M. le professeur Roberti, de l'Université de Turin, n'avait bien voulu me prêter son concours. En outre les dessins laissés par le céramiste italien aident beaucoup à la compréhension de son texte ; d'autre part, la description de certains procédés m'a été rendue plus intelligible par suite du séjour de dix années que j'ai fait à Golfe-Juan-Vallauris, notre grand centre de reflets métalliques, où les Italiens sont *les seuls* à fabriquer ce genre de poteries et il est à remarquer qu'ils emploient encore aujourd'hui les mêmes procédés qu'au XVIe siècle : les traditions se sont perpétuées sans que les progrès apportés par la Science aient amené la moindre modification.

Voici la traduction du fragment de manuscrit de Piccol-

passi, omis dans l'édition française de Cl. Popelyn, traduction dont j'ai conservé autant que possible le style et les expressions :

« Je n'ai pas l'intention de poursuivre mon raisonnement tant que je ne vous aurai pas parlé de la majolique d'après ce que j'en ai entendu dire n'en ayant jamais fait ni même vu faire (1). Je sais qu'on la peint lorsqu'elle est finie (2). J'ai vu cela à Gubbio (3), chez un maître Censio, de ce lieu, et l'on procède ainsi pour la peindre. On ne met aucune espèce de couleur dans certains endroits, ainsi que je vais l'expliquer; par exemple, on fera dans un petit plat une arabesque de cette espèce (*fig.* 72) que l'on pourrait appeler *grotesque :* en réalité, ces feuilles qui devraient être vertes, restent blanches et l'on ne fait que les contours, puis ainsi achevées on cuit comme les autres vases (4). Après cette cuisson on remplit les parties blanches avec (du rouge) de majolique que l'on fait comme ceci :

---

(1) Piccolpassi veut parler ici, comme on le voit par la suite, des faïences à reflets métalliques qui, à son époque, étaient spécialement désignées sous le nom de *majoliques*. Quoique peintre sur faïence, Piccolpassi n'eut jamais occasion de s'occuper de la décoration en reflets.

(2) C'est-à-dire qu'on peint les reflets après que le décor général (émail et peinture) a été posé et cuit, en un mot lorsque la pièce est complètement finie. La tradition s'est du reste perpétuée et les Italiens qui travaillent dans les faïenceries de Golfe-Juan-Vallauris ne procèdent pas autrement.

(3) Principal centre de production des reflets métalliques et où ont exercé les deux grands maîtres de la Renaissance, Censio et Giorgio Andréoli.

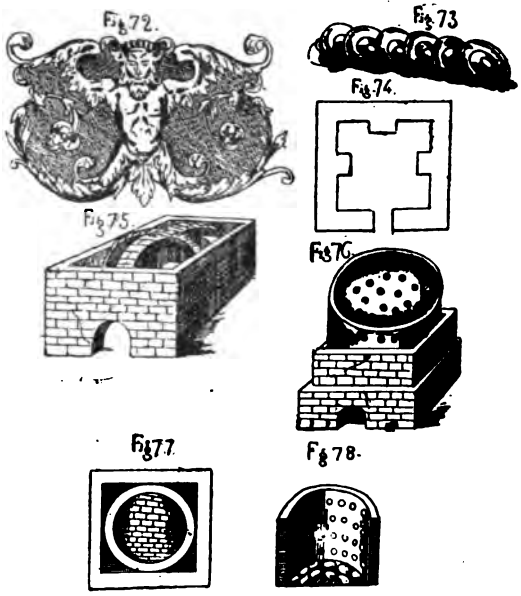
(4) Pour comprendre cette description de Piccolpassi, il faut se rappeler que toutes les faïences étaient recouvertes d'émail sur lequel, avant sa cuisson, on peignait avec des couleurs. L'auteur italien explique donc que sur cet émail on ménageait des réserves en blanc destinées à recevoir les reflets métalliques, mais seulement après la cuisson en émail.

» Rouge de majolique :

	A. onces	B. onces
Terre rouge.....	3	6
Bol d'Arménie.....	1	»
Ferret d'Espagne.....	2	3
Cinabre.....	»	3

» Ce dernier accord B est appelé *majolique d'or* (1).

» On mêle à ce dernier accord B la valeur d'un carlin



d'argent (2) calciné en pilant le tout ensemble, que l'on met dans une marmite (3) d'un liard (*quattrina*) qu'on

(1) La *terre rouge* désigne l'ocre rouge; le *bol d'Arménie* est une argile ferrugineuse; le *ferret d'Espagne* est le sulfure de cuivre. L'*argent* calciné dont il est question plus loin désignait le sulfure d'argent.

(2) Monnaie napolitaine à laquelle Passeri attribue la valeur d'une once.

(3) Le texte de Piccolpassi porte le mot *pignatta*. Aujourd'hui, à Vallauris (Alpes-Maritimes), grand centre de poterie culinaire, le mot *pignatte* désigne exclusivement la marmite.

remplit de vinaigre rouge (1) et l'on fait consumer celui-ci, ensuite on broie le tout (2) en le mélangeant de nouveau avec du vinaigre, puis on peint et, une fois la peinture donnée, on met dans le four, mais d'une façon différente de celle habituelle, car ces objets s'enfournent

dans l'ouverture du four, l'un sur l'autre comme on voit figure 73, sans autre opération (3), mais en ayant soin que

(1) La désignation de la valeur de la marmite a ici son importance, car elle indique sa capacité qui était proportionnée au prix.

(2) Le résidu que laisse l'évaporation du vinaigre.

(3) Piccolpassi a décrit en détail dans les livres II et III de son Mémoire la manière d'enfourner *à cru et à fini* (en biscuit et en émail). L'enfournement se faisait comme aujourd'hui en casettes, en ayant soin qu'il n'y ait aucun point de contact afin que l'émail n'adhère pas aux objets environnants. Dans l'enfournement des pièces à reflets métalliques, cette précaution était inutile puisqu'on n'atteint pas le point de fusion de l'émail.

Piccolpassi a laissé les dessins des casettes employées à son époque, ce sont identiquement les mêmes que celles qui sont en usage aujourd'hui dans les faïenceries du Golfe-Juan et de Vallauris.

le premier objet s'appuie sur une écuelle trouée à jour afin que le feu puisse agir (1) et de telle sorte qu'en les mettant l'un sur l'autre on remplisse tout le four, lequel est aussi différent des autres que la manière d'enfourner et celle de peindre. Ce four n'a que deux arches tandis que les autres en ont quatre, cinq ou six (2); ces arches sont placées en croix, c'est-à-dire que l'une traverse d'un côté à l'autre et la seconde est disposée de façon à être coupée par la première; il y a quatre passages pour le feu, un par angle; sur ces arches on met en manière d'amphithéâtre un vase cylindrique fait en terre sablonneuse et de telles dimensions qu'il touche ou même s'appuie contre les quatre faces du four en laissant libres, sans aucun obstacle, les ouvertures par où passe le feu (3). Il faut que ce vase soit perforé partout afin que le feu qui se répand autour de lui fasse pénétrer toute sa chaleur qui entre par les trous (4). Le four n'a qu'une ouverture par où l'on met le feu. On enfourne par le haut comme on fait pour les briques; la manière d'y mettre le feu est différente du mode habituel, comme le four est différent en toutes ses parties de la manière de produire des vases; mais, avant que je vous en entretienne, je veux vous montrer ce four :

---

(1) L'écuelle était un vase généralement de forme conique. Il est compréhensible que les pièces qui eussent reposé directement sur la sole, n'auraient pu subir l'action des gaz réducteurs.

(2) La figure 56 du Mémoire de Piccolpassi nous montre un four rectangulaire, dont les parois formant les grands côtés sont reliés par quatre arceaux destinés à soutenir la sole.

(3) Le four en plan représente un carré dans lequel se plaçait le vase cylindrique qui formait le corps de la moufle, de sorte que les quatre angles sont libres pour la circulation de la flamme. Ce sont les quatre ouvertures dont parle Piccolpassi et qu'il ne faut pas confondre avec celle qui était destinée à l'introduction du combustible.

Le vase cylindrique troué reposait donc au centre de la croix formée par les deux arches et se trouvait par conséquent élevé au-dessus du foyer.

(4) En même temps que les gaz réducteurs.

en voici le plan (*fig.* 74). Beaucoup de gens le font sans fondations; ils le font même sur le plancher des maisons, bien en sûreté (1), car ils considèrent la façon de construire le four comme un secret important et ils disent que c'est en cela que consiste tout l'art; pour récompenser ceux qui m'ont confié ce secret (2), je veux tâcher (d'expliquer) de mon mieux tout ce que j'ai entendu, sans me flatter. Voilà que je vous ai montré le four élevé jusqu'aux arches (*fig.* 75), il me reste à vous le montrer avec son vase (cylindrique, en terre sablonneuse) qui est celui qui se voit ici (*fig.* 76) et autour duquel on doit remarquer qu'il reste aux quatre coins quatre triangles qui doivent être ouverts en servant ainsi de dégagement pour le feu. Mais, afin que vous compreniez bien, je mettrai mon raisonnement en dessin. Voyez donc le présent tableau (*fig.* 77) qui est justement la figure du four, voyez-y le tour parfait du vase qui se trouve à l'intérieur (3); voilà qu'entre le mur et la paroi du vase il y a quatre triangles qui se trouvent être les quatre passages du feu dont je vous ai déjà entretenu. Je suppose être maintenant compris; je ne veux cependant pas m'arrêter avant de vous avoir montré par un dessin le mode d'enfournement ainsi que le four avec le feu, ensuite nous traiterons de la cuisson et de la manière de reconnaître quand les objets sont cuits. Je pense que vous devez vous rappeler que je vous ai déjà dit que l'on enfourne les pièces de faïences sur des écuelles rondes trouées à jour et maintenant il me semble utile de vous représenter la moitié du vase (4) avec un rang d'écuelles au fond (*fig.* 78) afin que par l'œil on comprenne mon parler. C'est la manière d'enfourner en tournant toujours les pièces de majo-

(1) A l'abri des regards indiscrets.
(2) Pour leur montrer que je les ai bien compris.
(3) Ce vase est celui qui forme le corps même de la moufle.
(4) C'est-à-dire de la moufle.

lique l'une sur l'autre. Il faut savoir que ces écuelles sont petites, c'est-à-dire de 3 pieds (1) de chaque côté ou de 4 pieds, et il doit en être ainsi parce que l'art de la céramique est un art trompeur et souvent sur 100 pièces à peine 6 sont bonnes. Il est vrai que l'art est lui-même ingénieux et beau, et, lorsque les pièces sont bien venues, elles semblent être en or.

» *Saule. Genêt* appelé *Sparte* par Dioscoride. Majolique couleur d'or. — On ne fait cette majolique que de trois couleurs, c'est-à-dire or, argent et rouge (2); celui qui la désire d'une autre couleur donnera celle-ci avant la seconde cuisson (3), en laissant toujours les réserves pour (la couleur dorée) de majolique. Maintenant que je vous ai amené jusqu'ici, il vous faut savoir que lorsqu'on a enfourné, toujours au nom béni de Dieu, on allume le feu (*fig.* 79) et on l'augmente peu à peu comme on fait pour (cuire) les autres vases. Le bois que l'on emploie, soit des branches, particulièrement des branches de saule bien sec. Avec ces branches, que l'on fasse trois heures de feu : ceci fait, lorsque le four commence à être un peu allumé, on y met du genêt, ou *sparte* comme dit Dioscoride, bien sec et bien mûr et en laissant les branches de saule; que l'on fasse pendant une heure du feu avec ce bois de sparte. Cela fait, on prend une épreuve en dessus avec une paire de petites pincettes; d'autres laissent une ouverture sur l'un des côtés et enlèvent par là une épreuve ou un fragment de vase; si cette épreuve leur semble assez cuite, ils ralentissent le feu à moins qu'ils n'attendent que

(1) Le texte porte *piedi* qui signifie *pieds,* mais cette mesure n'avait certainement pas la même valeur que chez nous, ou bien l'auteur s'est mal exprimé, puisqu'il a soin de dire que les écuelles sont petites.

(2) Piccolpassi n'a donc pas connu les reflets verts faits par Xanto di Rovigo de 1530 à 1550.

(3) C'est-à-dire avant la cuisson en émail, puisque celle en reflets constitue la troisième cuisson.

la cuisson soit achevée avec tout le feu (qui est encore dans le foyer). Après cela, on laisse refroidir, puis aussitôt refroidi on enlève les pièces et on les fait tremper dans une cuve d'eau de lessive; on les frotte ensuite une à une avec un morceau de laine, cela fait on les frotte encore avec un autre morceau de laine sec et de la cendre, et l'on découvre ainsi toute leur beauté. Ceci est ce qu'il me semble qu'on puisse dire à propos de la majolique et pareillement à propos des autres couleurs et procédés que l'on recherche dans cet art. Aussi j'entends mettre un terme à mon second Livre. »

Le document dont je viens de donner la traduction est le plus ancien connu, jusqu'ici, relatant les procédés pour obtenir les dépôts métalliques sur les poteries, depuis le moment où le peintre prépare ses pièces en ménageant des réserves jusqu'à celui où la faïence sortant du four est frottée de cendre pour en détacher la matière ocreuse qui recouvre les irisations.

Cette description s'accorde en général avec ce que j'ai écrit jadis sur ce sujet, c'est pourquoi je n'entrerai pas dans de plus amples détails relativement à ces diverses opérations que j'ai longuement décrites. Cependant il est un point sur lequel ma méthode, qui est celle employée ordinairement, ne s'accorde pas complètement avec celle indiquée par Piccolpassi : c'est le mode de cuisson. Mes opérations comprennent deux phases bien distinctes : 1° cuisson en feu oxydant; 2° réduction. Or, d'après l'auteur italien, on cuisait simplement dans la moufle trouée, ce qui correspondait à une cuisson en pleine flamme et la réduction s'opérait alors sans doute en même temps que la cuisson. Mais il ne faut pas oublier non plus que Piccolpassi n'a rédigé son manuscrit, comme il nous l'apprend lui-même, que d'après ce qu'il a entendu dire et non pas d'après ce qu'il a vu, il a donc pu com-

mettre dans la rédaction quelques inexactitudes de détails. Cependant les essais de cuisson que j'ai faits en pleine flamme pendant 4 heures et sans changement dans l'atmosphère du four, m'ont donné des résultats assez satisfaisants.

Les renseignements donnés d'après Piccolpassi par Passeri sont incomplets et souvent incorrects : il attribue notamment un laps de temps de 6 heures pour la cuisson des reflets et j'ai fait remarquer naguère que ces 6 heures ne devaient pas comprendre exclusivement l'enfumage, mais aussi la cuisson. Or nous voyons que le texte original porte seulement 4 heures; ce point est important, car j'ai démontré expérimentalement que de la durée de cette opération dépendait la nuance des reflets métalliques.

La description de Passeri est aussi très sommaire en ce qui concerne la moufle trouée dans laquelle se cuisent les pièces décorées avec les composés métalliques. Cet auteur ne semble pas non plus avoir bien compris les explications de celui qu'il a compilé, relativement à la préparation du mélange ocreux servant à produire le dépôt métallique, et cette mauvaise interprétation du texte original a propagé une erreur manifeste en faisant mention des dépôts *sous couverte* qui, comme je l'ai jadis expliqué, ne peuvent en aucune manière être obtenus.

Passeri s'exprime ainsi : « Celui-ci (le rouge) se fait en plaçant dans un vase des petits morceaux de bol d'Arménie fin disposés par couches entremêlés de litharge d'or et d'oxyde de plomb, l'un et l'autre bien pilés; le vase fermé se place dans le four dont le feu est doux; lorsque la cuisson est faite, le bol, se trouvant purgé de toute la partie onctueuse, se sépare du plomb qui va au fond et, broyé, il se recuit deux autres fois; mais, comme en employant cette couleur ainsi sèche, elle ne résisterait pas au feu, après avoir peint *on glace le rouge avec la cou-*

verte. » Nous avons vu que le texte de Piccolpassi ne porte rien de semblable et surtout qu'il n'y est pas question de l'or que l'on a cru longtemps indispensable pour obtenir les dépôts métalliques, évidemment sur les fausses indications de Passeri. Piccolpassi ne parle de l'or que pour dire : « Lorsque les pièces sont bien venues, elles semblent être en or », expression qui, dans l'esprit de l'auteur, signifie non pas que ce métal était employé, mais seulement que les pièces possédaient un brillant métallique; c'est aussi pourquoi il désigne les faïences à reflets sous le nom de *majoliques d'or*.

Ces erreurs de Passeri ne sauraient surprendre puisqu'il n'était ni chimiste ni céramiste; c'est pourquoi ses assertions auraient dû être acceptées avec défiance, d'autant plus qu'au sujet des mosaïques colorées il dit : « Le rouge est décrit en termes chimiques qui me sont inconnus. » L'ensemble de son Livre, sur lequel a reposé longtemps l'étude entière de la céramique italienne et qui jouit encore d'une certaine notoriété, montre que bien des questions lui étaient inconnues.

En résumé, le manuscrit de Piccolpassi, dont les éditions italienne et française remontent aux années 1857 et 1860, a évidemment servi de base, il y a près d'un demi-siècle, à la fabrication du marquis de Ginori ainsi qu'à celle du céramiste blaisois Ulysse Besnard, lorsqu'ils produisirent, le premier à Doccia, le second à Blois, leurs faïences à reflets métalliques. Si l'édition française de Piccolpassi ne contient pas les formules des reflets, il faut se rappeler que celles-ci se trouvent dans la traduction française de Passeri parue en 1853, c'est-à-dire peu de temps avant qu'Ulysse Besnard ait installé sa fabrique dans le faubourg du Foix, installation qui remonte à 1861.

Quoi qu'il en soit, il est intéressant de rappeler pour l'histoire de la céramique française que les poteries à reflets métalliques de notre céramiste blaisois, qui du

reste n'a employé que les procédés de la Renaissance italienne, ont précédé de plusieurs années celle dont les Italiens ont importé la fabrication à Golfe-Juan-Vallauris en 1882 et qu'ils ont continuée depuis avec un si brillant succès (1).

(1) La traduction ci-dessus du manuscrit de Piccolpassi doit prendre place à la page 62 de l'édition française de Cl. Popelyn. Les numéros des figures correspondent exactement à ceux indiqués par l'auteur italien.

Le Gérant : Gauthier-Villars.

RECHERCHES SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES SOLUTIONS ET DES CORPS DISSOUS (suite);

PAR M. C. CHÉNEVEAU.

TROISIÈME PARTIE.

LOIS DÉDUITES DE L'ÉTUDE DE LA RÉFRACTION DES SOLUTIONS.

CHAPITRE I.

Relations entre la concentration et l'indice des solutions.

1. RELATION ENTRE n ET v. — Si, une dissolution saline aqueuse étant donnée, on change sa concentration en ajoutant à des volumes de 90^{cm^3}, 80^{cm^3}, ..., de solution, 10^{cm^3}, 20^{cm^3}, ..., d'eau, et si l'on représente graphiquement la relation entre l'indice des mélanges et le volume de l'un des constituants, on ne trouve pas des droites [ce qui aurait lieu si l'équation (4), page 202, était vérifiée], mais des courbes en général convexes vers l'axe des abscisses, indiquant ainsi nettement qu'il y a contraction. Ces courbes peuvent parfois présenter un maximum, comme c'est le cas pour SO^4H^2.

Bary (9) avait trouvé pour cette représentation graphique une série de droites inclinées et il pensait que leurs points d'intersection indiquaient des hydrates.

Ces droites ne sont-elles pas plutôt des cordes des courbes précédentes ou des tangentes à ces courbes? Il est très difficile de conclure, par ce moyen, à l'existence

certaine d'hydrates. Ce n'est que lorsque la courbe présente un maximum que ce point paraît caractériser un hydrate défini.

2. Relation entre n et p. — On peut également construire les courbes donnant l'indice en fonction du pourcentage en poids du sel dissous p. En général, on n'obtient pas ainsi des droites (sauf pour certains sels tels que KCl). Il n'y a donc pas généralement proportionnalité entre la variation d'indice et la variation de poids des corps dissous.

Ceci est contraire à la loi de Walter (139) qui représente l'indice n par rapport à l'indice n_1 de l'eau par la relation

$$n = n_1 + Ap \quad (1),$$

ce qui n'a lieu que dans quelques cas particuliers. Les courbes ont en général une forme parabolique, convexe vers l'axe des abscisses (2)

$$n = n_1 + Ap + Bp^2 + \ldots.$$

Mais elles peuvent parfois, comme le montre la courbe I

---

(1) On peut écrire la relation de Walter $\frac{n - n_1}{p} = \text{const.}$ sous la forme

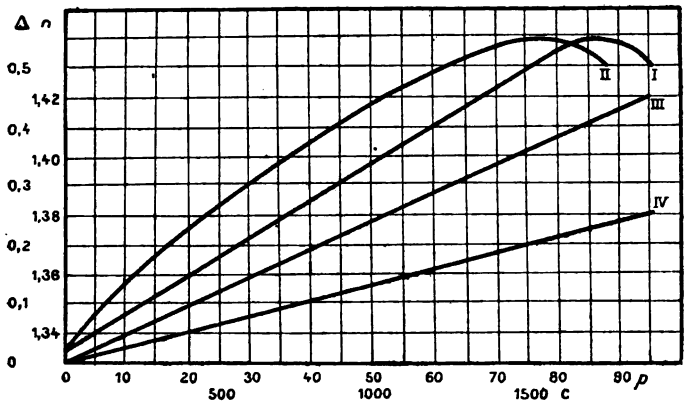
$$\left[1000\,\frac{n - n_e}{C} - (n-1)\varphi\right] : \frac{100 - p}{d};$$

nous verrons plus loin que $\frac{n - n_e}{C} = K$, quantité à peu près constante. $\varphi = \frac{100}{pD} - \frac{100 - p}{D}$ est le quotient du volume moléculaire du corps dissous, calculé d'après la densité et la concentration, par le poids moléculaire. Pour que n varie proportionnellement à p, il faudrait que φ soit constant, ce qui n'est pas. Par exemple, pour KCl, $p = 24{,}36$, $\varphi = 0{,}409$; $p = 8{,}10$, $\varphi = 0{,}374$. La loi de Walter ne peut donc être exacte.

(2) Résultat trouvé déjà par Beer (15), Hofmann (84), Borner (22), etc.

(*fig.* 17) pour l'acide sulfurique, indiquer que l'indice passe par un maximum. Ce maximum correspond à la valeur de p, 87 pour 100 SO^4H^2, c'est-à-dire très sensible-

Fig. 17.



ment à l'hydrate SO^4H^2, H^2O, mais il n'est guère possible de dire que la courbe présente d'autres points remarquables (1) mettant en évidence d'autres hydrates (2).

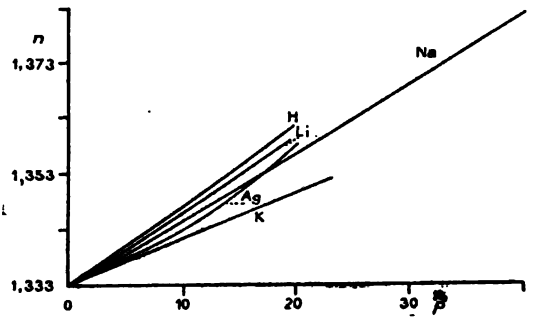
Veley et Manley (**133**) ont également étudié les solu-

(1) Veley et Manley ont signalé une anomalie pour $p = 30$ pour 100 que je n'ai pas retrouvée; la courbe tracée avec mes résultats numériques présente un point singulier peu accusé pour $p = 50,8$ pour 100 ou $v = 26$ pour 100.

(2) H.-C. Jones et F.-H. Getman (**88**) admettent que dans les solutions concentrées la substance dissoute se combine au dissolvant en formant des hydrates qui coexistent avec les ions provenant de la dissociation du sel; ils expliquent ainsi que l'indice de réfraction varie proportionnellement à la concentration. S'il s'agit dans leurs Tableaux de la relation entre l'indice de la dissolution et la concentration en molécules-grammes par litre, cette relation ne peut être graphiquement représentée par une droite comme les auteurs l'indiquent. Cette conclusion vient peut-être d'une erreur sur la détermination de l'indice, car, pour certains corps, $(AzO^3)^2Sr$ par exemple, l'indice indiqué pour la plus faible dilution est bien inférieur à celui de l'eau.

tions de SO^4H^2 et arrivent à une conclusion identique (1). Cependant, dans leurs recherches sur les solutions de AzO^3H (132), ils avaient pensé mettre en évidence l'existence d'hydrates d'après celle de points singuliers. Mais il n'est possible d'affirmer, d'après leurs résultats (dont ils

Fig. 18.



ont exagéré la précision en donnant six décimales pour la méthode du prisme), que l'existence probable de l'hydrate $AzO^3H.1,5H^2O$ correspondant à la valeur de $p = 70$ pour 100 environ.

Les figures 18 et 19 montrent quelques résultats dans le cas de sels monovalents d'un même métal (K) ou d'un même acide (AzO^3H).

---

(1) Il y a lieu de faire remarquer que la conclusion tirée par MM. Veley et Manley de leur étude de SO^4H^2 est fausse. Le facteur de Lorentz R, jusqu'à 90 pour 100 et au delà, est pour ces solutions proportionnel au pourcentage en poids et ne varie pas proportionnellement suivant la loi $R = R' + a\Delta p$.

Exemples tirés de leurs résultats :

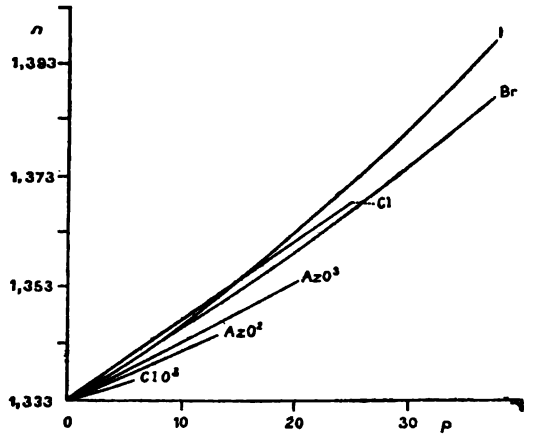
$p = 99,3$	$R = 0,137$	$p = 38,63$	$R = 0,138$
95,33	0,139	25,9	0,137
81,68	0,140	14,0	0,138
		3,88	0,137

des miens :

	$p = 95,38$	$R = 0,138$
	3,41	0,141

Remarque I. — Lorsqu'on construit pour un même métal les courbes $n = f(p)$ de ses sels : azotate, sulfate,

Fig. 19.



chlorure, elles se disposent toujours dans le même ordre qui est, à partir de l'axe des abscisses p, celui que je viens de donner (¹).

Remarque II. — Il est possible de mettre en évidence d'autres hydrates.

(¹) La formule des mélanges peut s'écrire

$$n - 1 = \left(0{,}3337 \times \frac{90}{100} + 100\,K_1\right) D = (0{,}3303 + 100\,K_1)\,D_1 d_1,$$

pour des solutions aqueuses à 10 pour 100 de AzO^3Na, SO^4Na^2, NaCl, considérées à la température de 15° :

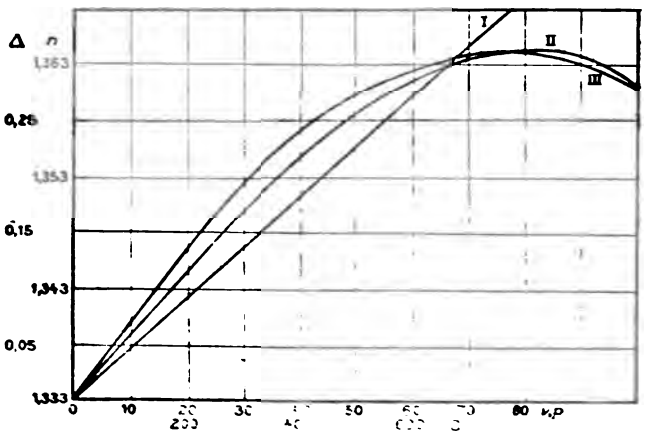
Pour AzO^3Na.....	$D_1 = 1{,}0695$	$n - 1 = 0{,}3450$
» SO^4Na^2.....	$D_1 = 1{,}0932$	$n - 1 = 0{,}3483$
» NaCl.....	$D_1 = 1{,}0732$	$n - 1 = 0{,}3511$

L'ordre des courbes est donc bien celui-ci : AzO^3Na, SO^4Na^2, NaCl. On peut voir également que la solution moléculaire de SOK^2 a un indice plus élevé (1,3434) que celle de SO^4Na^2 (1,3433). Ce faible écart, de l'ordre de grandeur des erreurs, peut expliquer que Faucon (58) ait trouvé juste le contraire.

Il suffit de tracer la courbe des variations d'indices entraînées par la contraction de volume de la solution. Comme le montre la figure 21, la courbe I de n_i en fonction de V passe par un maximum en même temps que la courbe II donnant le coefficient de contraction c. Ce maximum correspond à $p = 70$ pour 100 environ, c'est-à-dire à l'hydrate $SO^4H^2, 2H^2O$.

On voit aussi qu'il y a analogie entre la façon dont se comportent l'acide sulfurique dissous dans l'eau et l'alcool dans le même solvant. La valeur de la contraction de volume est pour l'alcool de 2,5 à 3 pour 100; pour l'acide sulfurique, de 7 à 9 pour 100, suivant qu'il s'agit d'acide à 66° Baumé ou d'acide pur; pour l'acide azotique, de 8,7 pour 100. Pour des sels tels que KCl, NaCl, elle est de 3 à 4 pour 100. La courbe III (*fig.* 20) montre, pour

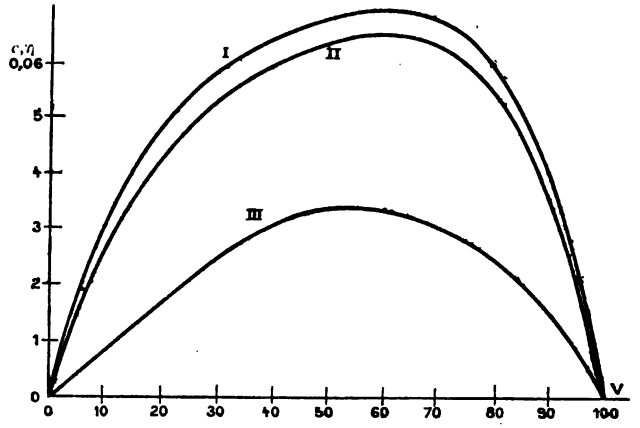
Fig. 20.



l'alcool, un maximum pour $p = 78$ pour 100 environ, indiquant l'hydrate $C^2H^6O.H^2O$, et la courbe III (*fig.* 21) indique un maximum entre 52 et 53 pour 100 en volume, c'est-à-dire pour l'hydrate $C^2H^6O.3H^2O$, ce qui correspond bien au maximum de contraction.

3. Relation entre n et C. — Grâce à la connaissance de la densité, on peut aussi tracer les courbes donnant les

Fig. 21.



indices en fonction de la concentration (teneur en grammes par litre). Dans ce cas également, il n'y a pas proportionnalité entre n et C.

Les courbes sont en général concaves vers l'axe des abscisses et peuvent présenter, comme les précédentes, un maximum ainsi qu'on le voit nettement sur la figure 17 (courbe II) et sur la figure 20 (courbe II).

4. Relation entre Δ et C. — Au contraire, si l'on construit des courbes en portant en ordonnées la quantité $\Delta = n - n_e$ qui représente, comme je l'ai dit précédemment, l'influence du corps dissous sur la lumière et en abscisses la concentration C, on obtient en général des droites, c'est-à-dire un résultat plus simple que lorsqu'on porte l'indice n de la solution en ordonnées.

Par exemple, on a

$$\frac{n - n_e}{C_1} = \frac{n_s - 1}{C_1} = \frac{\Delta_1}{C_1} = K_1.$$

Les droites III (*fig.* 17) et I (*fig.* 20) sont la représentation graphique de cette loi pour SO^4H^2 et C^2H^6O.

On a également, en utilisant la loi de Lorentz,

$$\frac{g - g_e}{C_1} = \frac{g_s}{C_1} = \frac{\Delta_2}{C_1} = K_2.$$

La droite IV (*fig.* 17) montre, dans ce cas, la proportionnalité de l'effet optique du corps dissous à la concentration.

D'ailleurs les Tableaux donnés précédemment montrent bien que les quantités K_1 ou K_2 sont à très peu près constantes : cette loi est donc exacte lorsqu'on tient compte de la part due à l'eau à l'aide des lois de Gladstone ou de Lorentz. Les résultats calculés par les deux méthodes sont différents, mais varient dans le même sens.

Pour SO^4H^2, par exemple, K_1 ne varie que de 0,000238 à 0,000230 et K_2 ne varie que de 0,0001380 à 0,0001407, lorsque le pourcentage varie de 3 à 95 pour 100. Ce résultat est d'autant plus remarquable que la courbe représentant n en fonction de C passe, nous l'avons vu, par un maximum. On retrouve d'ailleurs la même constance pour les quarante-quatre autres corps que j'ai étudiés et pour lesquels j'ai également donné des résultats détaillés.

On peut donc déduire de mes expériences la loi suivante :

Dans une dissolution, l'influence optique du corps dissous est proportionnelle à la concentration.

5. Loi générale de proportionnalité de Δ a C. Constante optique du corps dissous. — En consultant les Tableaux numériques donnés précédemment pour différents corps, on voit en réalité une très légère variation de K_1 ou de K_2 au fur et à mesure que la dilution augmente. Le fait est assez marqué pour SO^4H^2 et LiCl. Si l'on considère cependant l'écart maximum entre les valeurs extrêmes de K_1 ou K_2, on remarque que ces va-

leurs diffèrent d'une quantité très sensiblement égale aux écarts fournis par l'expérience. Par exemple, pour SO^4H^2, K_1 varie de 0,000230 à 0,000238, soit une variation de 3 pour 100. L'erreur possible (*voir* Tableau, p. 228) est de 4 pour 100 au maximum. Pour KCl, K_1 varie de 0,0002556 à 0,0002485, soit un écart de 2,9 pour 100, et l'erreur expérimentale peut atteindre 3,2 pour 100; K_2 varie de 0,0001455 à 0,0001500, soit un écart de 3,1 pour 100, et l'erreur expérimentale peut atteindre 6 pour 100.

La loi précédente paraît donc exacte, au moins en première approximation, aux erreurs d'expérience près.

Cette loi s'applique d'ailleurs aussi bien au cas où l'on emploie la loi de Gladstone pour calculer la part due au corps dissous dans le retard apporté par la solution à la propagation de la lumière qu'au cas où la loi de Lorentz est utilisée. Elle peut donc être considérée comme une *loi générale*.

On peut objecter que les erreurs d'expérience pourraient être diminuées en agissant sur les plus importantes, celles de titrage; mais il y a une limite au delà de laquelle la concentration n'a plus d'influence sur l'indice qui n'est connu qu'à la quatrième décimale.

Par exemple, pour KCl, une différence de pourcentage de 2,12 pour 100 entraîne une différence d'indice de 0,0029, c'est-à-dire que 0,1 pour 100 dans le titre fait varier l'indice de 0,0001. L'indice de réfraction n'apparaît donc pas comme une grandeur variable avec une très grande sensibilité. Le Tableau suivant montre d'ailleurs nettement qu'on n'a aucun intérêt à augmenter la précision sur la concentration au delà de celle que l'on a sur les autres grandeurs physiques n et D :

Solution à 24,26 *pour* 100 KCl, *titrage direct par pesée.*

Erreur relative pour 100 sur :	p.....	0,05	0,005	0,0005
	D.....	0,008	0,008	0,008
	C_1.....	0,058	0,013	0,008
	$100 - p$.	0,01	0,001	0,0001
	D_1.....	0,008	0,008	0,008
	$n_1 - 1$..	0,029	0,029	0,029
	n_e.....	0,047	0,038	0,037
Erreur absolue sur :	n_1.....	0,0001	0,0001	0,0001
	n_e.....	0,00012	0,00011	0,00011
	$n - n_e$..	0,00022	0,00021	0,00021
Valeur de :	$n - n_e$..	0,0721	0,0721	0,721
Erreur relative sur :	Δ_1.....	0,30	0,29	0,29
	K_1.....	0,36	0,30	0,30

Pour les corps et surtout pour les sels à l'état dissous, dans une solution aqueuse, la loi de proportionnalité de la grandeur optique Δ à la concentration C est assez exacte pour que la valeur moyenne du rapport $K = \frac{\Delta}{C}$ donne, pour chaque corps dissous, une constante qui le caractérise.

J'appellerai K *la constante optique du corps dissous.* Je donnerai la constante optique K_1 pour les divers corps que j'ai étudiés :

Corps.	$K_1 10^6$.	Corps.	$K_1 10^6$	Corps.	$K_1 10^6$.
SO^4H^2.....	236,8	$SnCl^4$.....	257,1	SO^4Tl^2.....	114,4
SO^4Na^2.....	184,6	$SnCl^2$.....	279,0	AzO^3Ag.....	163,1
$CuCl^2$.....	246,8	$HgCl^2$.....	142,2	$(AzO^3)^2Cu$..	211,6
$MgCl^2$.....	305,2	SO^4Li^2.....	222,7	$(AzO^3)^2Mg$..	244,9
$ZnCl^2$.....	230,0	SO^4Cu.....	177,6	$(AzO^3)^2Pb$..	160,5
$BaCl^2$.....	185,9	AzO^3H.....	279,1	NaBr.....	211,1
$SrCl^2$.....	220,2	AzO^3Na.....	223,5	$(SO^4)^3Al^2$...	206,8
SO^4K^2.....	189,2	AzO^3K.....	221,0	HCl.....	394,6
SO^4Am^2.....	302,1	AzO^3Am....	321,4	NaI.....	220,1
$CuCl^2$.....	291,0	AzO^3Li.....	261,3	KBr.....	213,7
Al^2Cl^6.....	315,5	SO^4Mg.....	194,3	KI.....	221,0

Corps.	$K_1 10^6$.	Corps	$K_1 10^6$.	Corps.	$K_1 10^6$.
$NaOH$.....	237,7	SO^3Na^2.....	226,2	$LiCl$.....	350,4
KOH.....	229,8	$S^2O^3Na^2$.....	268,0	SO^4Zn (1)....	168,3
$NaCl$.....	269,0	AzO^2K.....	222,3	CO^3K^2 (1)....	215,3
KCl.....	254,2	ClO^3K.....	211,5	$(AzO^3)^2Ca$ (1).	234,1
AzH^4OH....	433,5	$AmCl$.....	422,7		

J'indiquerai aussi quelques valeurs de la constante optique K_2 :

Corps.	$K_2 10^6$.	Corps.	$K_2 10^6$.	Corps.	$K_2 10^6$.
SO^4H^2.....	140,0	HCl.....	229,5	AzO^3H.....	171,6
SO^4Na^2.....	105,5	$NaCl$.....	156,9	AzO^3Na.....	131,7
SO^4K^2.....	110,4	KCl.....	149,1	AzO^3K.....	130,4
SO^4Am^2.....	177,1	$AmCl$.....	249,5	AzO^3Am....	190,7
SO^4Li^2.....	126,6	$LiCl$.....	204,8	AzO^3Li.....	152,0
SO^4Cu.....	96,4	$CuCl^2$.....	173,1	$(AzO^3)^2Cu$..	120,1
SO^4Mg.....	110,4	$MgCl^2$.....	138,8	$(AzO^3)^2Mg$..	143,2

6. Influence de la température et de la longueur d'onde sur la constante optique. — D'après le Tableau (p. 227), on voit que, dans les limites où j'ai opéré, la température n'a pas beaucoup d'influence sur la constante K_1 ou la constante K_2.

On peut répéter pour une radiation quelconque du spectre visible tout ce qui a été dit pour la raie D. Chaque corps dissous a une constante optique caractéristique de la longueur d'onde de la lumière qui le traverse. Pour une radiation donnée, la constante optique est sensiblement invariable; avec des concentrations différentes, les actions sur la lumière d'une longueur d'onde définie sont à peu près proportionnelles (2) à ces concentrations.

---

(1) Pour ces trois corps, je n'ai fait qu'une seule solution.

(2) La correction indiquée par Pulfrich appliquée aux solutions salines montre, comme pour les mélanges, que le rapport $\alpha = \frac{\eta}{c}$ n'est pas constant; que le coefficient correctif $\frac{1-\eta}{1-c}$ ne diffère que peu de l'unité aux erreurs d'expérience près. Voici un exemple pour l'acide

7. Loi étendue jusqu'au corps solide ou liquide. — Si la loi précédente est suffisamment exacte, on doit trouver pour une concentration $p = 100$, c'est-à-dire pour le corps non dissous, la même constante optique que pour le corps à l'état dissous :

$$K_1 = \frac{n_s - 1}{C} = \frac{n_2 - 1}{1000\, d_2} \quad (^1),$$

en appelant n_1 et d_1 l'indice et la densité du corps non dissous.

On sait déjà par les travaux de Gladstone et Hibbert (**73**) et de Le Blanc et Rohland (**99**) qu'il y a une concordance assez satisfaisante entre les expressions $\frac{n_s - 1}{d_s}$ et $\frac{n_2 - 1}{d_2}$

---

sulfurique :

Volumes pour 100. SO^4H^2.	$\frac{\eta}{c} = a.$	$\frac{1-c}{1-\eta}.$	Volumes pour 100. SO^4H^2.	$\frac{\eta}{c} = a.$	$\frac{1-c}{1-\eta}.$
(95,38)			50	1,076	1,0051
90	1,096	1,0033	40	1,097	1,0060
80	1,086	1,0048	30	1,100	1,0056
70	1,079	1,0053	20	1,090	1,0040
60	1,086	1,0060	10	1,076	1,0020

Pour la solution à 50 pour 100 en volume, par exemple, pour les erreurs absolues :

1° Sur V... 0,02 Sur D... 0,0001 Sur n... 0,0001
2° » ... 0,05 » ... 0,0005 » ... 0,0001

on a :

1° Erreur relative (pour 100)	Sur c.....	1,6	η.....	1,5	a.....	3,1
	» $1-c$.	0,1	$1-\eta_1$.	0,1	$\frac{1-c}{1-\eta_1}$.	0,2
2° Erreur relative (pour 100)	Sur c.....	3,0	η.....	2,7	a.....	5,7
	» $1-\eta_1$.	0,2	$1-\eta_1$.	0,2	$\frac{1-c}{1-\eta_1}$.	0,4

(1) On a en effet

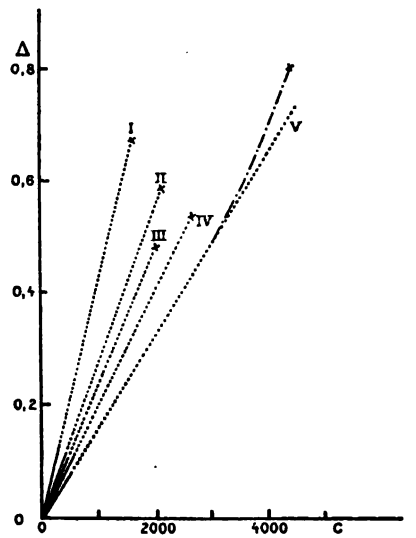
$$(n_s - 1)\,V = (n_2 - 1)\,v_2 \qquad \text{ou} \qquad (n_s - 1)\,\frac{100}{D} = \frac{(n_2 - 1)}{d_2}\,p.$$

Comme $C = 10\,p\,D$, on a bien $\frac{n_s - 1}{C} = \frac{n_2 - 1}{1000\, d_2}$.

dans le cas de quelques sels métalliques (¹); comme $C = 1000 d_s$, d_s étant la densité du corps dissous, la formule précédente paraît ainsi confirmée.

La figure 22 donne une idée des résultats obtenus; la partie pleine des droites qui ont comme coefficient angulaire la constante K déduite de l'étude des solutions indique quelle région a été utilisée pour extrapoler jusqu'à l'indice du corps non dissous et quelle incertitude résulte de l'utilisation d'une si faible étendue; outre cette cause qui peut déjà expliquer en partie l'écart entre les valeurs des constantes optiques du sel solide et du sel

Fig. 22.



Courbe I..... AzH^4Cl Courbe IV..... KBr
» II..... NaCl » V..... $(AzO^3)^2Pb$
» III.... KCl

(¹) Le Blanc et Rohland ont donné des résultats pour les sels cubiques; Gladstone et Hibbert ont considéré les sels biréfringents, en prenant l'indice moyen du cristal. Pope (111) et Tutton (127) ont opéré d'une façon analogue.

dissous, il y a d'assez grosses erreurs sur l'indice et surtout sur la densité du sel solide. La concordance est donc bien meilleure qu'elle ne le paraît de prime abord entre les deux valeurs de K, mais on ne peut cependant affirmer leur identité.

Prenons par exemple le chlorure de potassium et le chlorure de sodium dont les indices sont bien connus d'après les mesures de Rubens (115) :

			K.10^6		Écarts	Erreurs pour 100		
			observé	calculé	pour	sur K	sur K	
Corps.	n_ν.	d_ν.	(solide).	(dissous).	100.	observé.	calculé.	totales.
KCl..	1,4904	1,98	248	254	2,4	1,0	1,0	2,0
NaCl.	1,5443	2,15	253	269	5,9	3,7	1,0	4,7
		2,10	259	»	3,7	»	»	

Pour résoudre définitivement cette importante question il faudrait sacrifier, comme l'a déjà fait Gladstone, un échantillon de sylvine et de sel gemme dont on déterminerait les constantes physiques.

On aurait ainsi une valeur de K pour le corps solide, et en dissolvant le *même échantillon* dans l'eau on pourrait calculer, d'après les constantes physiques de la solution et du solvant, la valeur de K pour le corps dissous (1). Une telle expérience a d'ailleurs été faite par Tutton (127) sur les sulfates de potassium, cæsium et rubidium et a donné des écarts de 1 à 2 pour 100. De même, pour les séléniates des mêmes corps, on a trouvé un écart de cet ordre de grandeur.

Les exemples suivants ne sont pas moins instructifs que les précédents, mais ne permettent pas de conclure dans tous les cas à l'égalité des constantes du corps dissous

(1) Cette expérience est coûteuse, si l'on veut une matière bien définie et transparente. Je ne désespère pas de trouver des circonstances favorables à sa réalisation.

et du corps non dissous :

Corps.	K.10⁶ solide.	K.10⁶ dissous.	Corps.	K.10⁶ solide.	K.10⁶ dissous.
KBr.....	204	214	SO^4Cu (2)..	177	178
KI.....	216	221	SO^4Mg....	200	194
RbCl.....	174	181	$BaCl^2$.....	189	186
AmCl.....	429	422	AzO^3Na....	223	224
ClO^3Na....	209	206	AzO^3K....	211	221
$(AzO^3)^2Sr$.	192	194	SO^4K^2 (3)..	185	189
$(AzO^3)^2Ba$.	176	172	SO^4Rb^2...	142	144
$(AzO^3)^2Pb$.	173	161 (1)	SO^4Cs^2....	131	132

8. Comparaisons entre la formule de Gladstone et la formule de Lorentz, au point de vue de la réfraction. — Dans le chapitre précédent, je n'ai considéré que l'extension de la loi $\Delta_1 : C_1 = K_1 = \text{const.}$ jusqu'au corps non dissous dans le cas de l'hypothèse de Gladstone. On peut se demander si la loi de Lorentz ne donne pas de meilleurs résultats, non seulement lorsqu'on compare les valeurs de $\Delta_2 : C_1 = K_2$ pour des solutions d'un sel à diverses concentrations (valeurs qui doivent être identiques, puisque $K_2 = \text{const.}$), mais encore lorsqu'on compare la constante optique du sel dissous et celle du sel non dissous.

Le Tableau suivant résume, pour quelques corps, les résultats que j'ai obtenus pour les coefficients K_1 et K_2 des corps à l'état dissous ou à l'état non dissous, en utilisant dans ce dernier cas les données fournies par les auteurs précités :

---

(1) Écart : 6,9 pour 100. Erreur possible sur la densité : 5,3 pour 100.

(2) Pour les sels cristallisés, on a retranché l'effet de l'eau de cristallisation en attribuant à cette eau la constante optique $K.10^6 = 333$.

(3) Les indices moyens sont employés par Pope et Tutton pour calculer K; ils sont donnés par exemple pour le système anorthique par la formule $\frac{\alpha+\beta+\gamma}{3}$, pour le système hexagonal par $\frac{2o+e}{3}$. Les valeurs de $K.10^6$ sont (sauf pour SO^4Rb^2 et SO^4Cs^2) pour les solutions tirées de mes expériences.

KCl.

p.	K.10⁶. Formules de : Gladstone.	Lorentz.
100	246,5	143,5
	248,0	146,1
24,26	254,8	149,5
22,14	255,6	150,0
19,97	255,0	150,0
17,74	255,5	149,9
15,42	254,8	149,5
13,06	254,6	149,5
10,61	253,9	148,9
8,10	253,5	148,7
5,49	253,4	148,7
2,77	248,5	145,5

AzO^3Na

100	222,7	131,0
40,09	222,6	131,4
37,00	222,7	131,3
33,71	223,7	132,0
30,25	222,9	131,5
26,64	222,5	131,0
22,82	221,9	130,7
18,77	223,0	131,5
14,48	223,9	131,9
9,96	223,7	131,6
5,13	228,3	134,5

KI.

100	215,7	120,4
37,91	221,5	127,9
32,35	222,6	128,9
25,48	222,1	128,0
21,89	221,4	127,7
18,08	219,4	126,5
9,65	218,1	125,5

$(AzO^2)^2Pb$

100	172,6	92,8
24,73	164,1	94,2
20,65	163,1	93,5
16,19	159,7	92,1
13,81	159,7	92,0
11,31	159,8	92,0
5,93	156,6	89,4

KBr.

p.	K.10⁶. Formules de : Gladstone.	Lorentz.
100	204,2	118,0
36,88	213,3	124,7
34,07	213,4	124,7
31,08	213,5	124,8
27,97	213,3	124,7
24,64	213,8	124,9
21,04	212,8	124,5
17,38	213,4	124,7
13,46	213,4	124,7
9,29	214,5	124,8
4,76	215,4	124,0

AzO^3K

100	202,4	121,8
19,84	221,1	130,9
18,06	219,3	129,7
16,25	219,4	129,4
14,42	219,9	129,9
12,51	221,9	131,2
10,55	219,1	129,6
8,54	219,9	130,0
6,50	220,3	130,0
4,40	223,6	130,6
2,23	225,8	132,8

NaCl.

100	251,0	143,7
	253,0	146,9
	259,0	150,4
25,65	270,2	157,4
23,46	270,2	157,3
21,21	270,9	157,9
18,90	269,7	157,2
16,46	269,6	157,1
14,07	270,1	157,4
11,36	269,1	156,8
8,70	269,3	156,9
5,92	268,5	156,9
2,99	262,1	154,0

On peut déduire de l'étude de ce Tableau les conclusions suivantes :

Calculons pour chaque corps la variation relative des quantités K_1 et K_2, lorsque la concentration varie :

1° Dans le cas où l'on considère les solutions du corps dissous;

2° Dans le cas où l'on considère les solutions du corps dissous et le corps non dissous.

Cette variation relative est le rapport de la différence entre la plus grande et la plus petite valeur des grandeurs K_1 et K_2 à la plus grande. Évaluée en tant pour 100, elle prend les valeurs suivantes :

	Variation relative pour 100 des coefficients K_1 et K_2 pour le corps dissous.		Variation relative pour 100 des coefficients K_1 et K_2 pour le corps dissous et pour le corps non dissous.	
Corps.	Formule de Gladstone.	Formule de Lorentz.	Formule de Gladstone.	Formule de Lorentz.
KCl.....	2,8	3,0	3,6	3,0
KBr.....	1,2	0,8	5,2	5,6
KI.....	2,0	2,6	3,0	6,6
NaCl.....	3,2	2,5	7,3	7,6
AzO^3Na.....	2,8	2,6	2,4	2,6
AzO^3K.....	3,0	2,6	10,4	8,3
$(AzO^3)^2Pb$...	5,1	5,1	9,2	5,0

Il n'y a donc pas de différence sensible entre la loi de Gladstone et celle de Lorentz quand on considère uniquement l'action du corps dissous. Si l'on compare le corps dissous au corps non dissous, on ne peut conclure non plus à l'avantage d'une loi sur l'autre.

Il y a une explication possible de ce résultat. Il ne faut pas oublier, en effet, que l'on peut écrire

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}=\frac{(n-1)}{d}\frac{n+1}{n^2+2},$$

$$K_2=K_1\frac{n+1}{n^2+2}.$$

Ce sont surtout les variations de $\frac{n-1}{d}$ qui entraînent les variations de la grandeur $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$. Si le terme $\frac{n+1}{n^2+2}$ est à peu près constant pour toutes les concentrations, on conçoit donc que les variations relatives seront très sensiblement les mêmes, que l'on considère la constante optique K_1 ou la constante optique K_2. Or l'expérience confirme en général dans des limites assez larges de concentrations (quelquefois jusqu'au corps non dissous) la constance du rapport $\frac{K_2}{K_1}$.

En voici la preuve pour quelques corps :

SO^4H^2.				AzO^3Na.	
p.	$\frac{K_2}{K_1}$.	p.	$\frac{K_2}{K_1}$.	p.	$\frac{K_2}{K_1}$.
95,38	0,599	29,68	0,592	100	0,588
89,87	596	27,20	591	40,09	590
83,88	594	24,60	591	37,00	590
77,33	593	21,92	591	33,71	590
70,15	592	19,15	591	30,25	590
61,69	591	16,26	591	26,64	589
52,36	591	13,26	592	22,82	589
41,99	590	10,15	592	18,77	589
30,14	588	6,93	590	14,48	589
16,18	590	3,41	590	9,96	588
				5,13	589

Au point de vue de la réfraction, la loi de Gladstone et la loi de Lorentz doivent donc apparaître comme sensiblement équivalentes. A cause de sa plus grande simplicité, j'ai employé de préférence la loi de Gladstone.

9. Comparaisons entre la formule de Gladstone et la formule de Lorentz, lorsqu'on tient compte de la dispersion. — J'anticipe un peu sur les résultats qui vont être donnés au Chapitre de la dispersion, mais je dois montrer maintenant, si je veux coordonner la conclusion qui va suivre à celle qui précède, que la loi de Lorentz

paraît plus exacte que la loi de Gladstone ou la loi de Newton, si l'on tient compte de la dispersion.

Pour tenir compte de la dispersion, je calcule pour le corps dissous les indices de ce corps pour les trois raies C, D, F à l'aide des données expérimentales fournies par l'étude de la solution; ces trois indices sont calculés d'après les valeurs $n_s^2 - 1$, $n_s - 1$, $\frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2}$ que peuvent donner les lois de Newton, de Gladstone et de Lorentz. Si j'ai

$$n_s^2 - 1 = a,$$
$$n_s - 1 = b,$$
$$\frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} = c,$$

j'en déduis

$$n_s = \sqrt{1 + a},$$
$$n_s = 1 + b,$$
$$n_s = \sqrt{\frac{1 + 2c}{1 - c}}.$$

Je calcule ensuite, pour chacune des trois formules, quels seraient les indices du corps dissous si les constantes optiques étaient celles du corps non dissous se rapportant aux raies C, D, F. La comparaison entre les deux cas (¹) est faite par la considération du *pouvoir dispersif moyen*

$$\frac{(n_s)_F - (n_s)_C}{(n_s)_D - 1} = \delta.$$

Voici le résultat de la comparaison des trois lois pour deux corps, au point de vue de la réfraction et au point de vue de la dispersion relative aux raies C et F :

(¹) Ces cas sont désignés I et II dans le Tableau suivant.

1° *Réfraction.*

Corps.	Variations relatives des constantes optiques pour la raie D quand on compare le corps dissous au corps non dissous. Loi de Newton.	Loi de Gladstone.	Loi de Lorentz.
$(AzO^3)^2Pb$.....	20,0 p. 100	10,4 p. 100	8,3 p. 100
KI.....	1,6 »	3,0 »	6,6 »

2° *Dispersion.*

$(AzO^3)^2Pb$. — Solution : 30,1 pour 100.

Loi de :		n_r. C.	D.	F.	$\delta = \frac{F-C}{D-1}$.	Variation relative de δ pour 100.
Newton.	I.....	1,0815	1,0821	1,0864	0,0597	9,4
	II....	1,0910	1,0923	1,0960	0,0541	
Gladstone.	I.....	1,0652	1,0660	1,0677	0,0378	9,5
	II....	1,0686	1,0694	1,0715	0,0418	
Lorentz.	I.....	1,0568	1,0573	1,0587	0,0331	1,5
	II....	1,0560	1,0565	1,0579	0,0336	

KI. — Solution : 32,06 pour 100.

Newton.	I.....	1,1098	1,1116	1,1163	0,0582	12,8
	II....	1,1212	1,1264	1,1276	0,0507	
Gladstone.	I.....	1,0907	1,0919	1,0950	0,0467	7,3
	II....	1,0890	1,0902	1,0929	0,0433	
Lorentz.	I.....	1,0809	1,0817	1,0835	0,0318	1,6
	II....	1,0759	1,0766	1,0783	0,0313	

Au point de vue de la dispersion, la loi de Lorentz paraît donc nettement supérieure à la loi de Gladstone et à la loi de Newton.

10. Comparaisons des propriétés réfractives et dispersives d'un sel dissous et d'un gaz. — Si, comme je l'ai considéré, un sel est, dans sa solution dont il occupe tout le volume, l'analogue d'un gaz, je puis déduire quelques considérations intéressantes de cette analogie. De nombreux auteurs (37) ont étudié l'influence de la

compression sur l'indice d'un gaz. Pour ne parler que des expériences les plus récentes, Gale (67), par exemple, a trouvé que les formules caractérisant le pouvoir réfringent étaient valables sans distinction, jusqu'à 20^{atm}. Magri (104) a étudié l'indice de l'air jusqu'à une pression de 193^{atm} et a conclu que seule l'expression $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$ = const. semble se maintenir très sensiblement constante.

Les expériences faites sur les solutions correspondent à celles effectuées sur un gaz comprimé à des pressions élevées; nous avons d'ailleurs vu que ces expériences n'ont été réalisées que sur un seul gaz, l'air.

Si j'appelle d_s la densité d'un corps dissous occupant à la pression atmosphérique le volume de la solution, D la densité du même corps non dissous, si, par analogie, je remplace le corps dissous par un gaz, il faudra exercer une pression $\frac{D}{d_s} = p_s$ atmosphères pour amener le volume de l'unité de masse du gaz de la densité d_s à la densité D.

Le Tableau suivant donne les valeurs de ces pressions p_s pour quelques sels, d_s étant la densité du sel dissous dans la solution la plus étendue.

Corps.	D.	d_s.	p_s en atmosphères.
KCl.....	1,989	0,0282	70
KBr.....	2,738	0,0492	56
KI.....	3,091	0,1037	30
AzO^3Na.....	2,244	0,0530	42
AzO^3K.....	3,05	0,0226	135
$(AzO^3)^2Pb$.....	4,53	0,0626	72
NaCl.....	2,167	0,0305	70

Malgré ces énormes variations de densité, on a vu précédemment que la constante optique varie peu. Prenons, par exemple, le chlorure de potassium. Pour des changements de concentration de 100 à 2,77, correspondant pour un gaz à une compression de 70^{atm}, K_1 ne varie que

de 3 pour 100. Mais, en utilisant les expériences sur les solutions diluées dont je vais parler dans le Paragraphe suivant, on peut dire que, lorsque la concentration varie de 100 à 0,06, cette variation correspondant pour un gaz à une compression de 3000^{atm}, K_1 ne varie que de 5 pour 100.

Toutes les conclusions précédentes sont donc vraies lorsque la compression des corps varie dans de larges limites.

Mais les expériences sur les solutions ont l'avantage sur celles que l'on pourrait faire avec un gaz d'être effectuées à la même température sans exiger de compression, le passage du corps non dissous à l'état dissous ou le passage inverse se faisant à la pression atmosphérique.

On n'a donc pas à craindre des écarts systématiques analogues à ceux donnés par la loi de Lorentz pour des températures différentes (1), ni les polymérisations qui peuvent se produire quand on comprime directement un corps.

11. Non-influence de l'ionisation et de l'hydratation. — Bary (10), Borgésius (21), Hallwachs (78), Bremer (24) ont montré, sur des solutions étendues, le peu d'influence de l'état d'ionisation de la solution sur l'indice de réfraction.

Je n'ai guère opéré que sur des solutions relativement concentrées et j'arrive à cette conclusion que le coefficient K du corps dissous varie très peu avec la concentration (2). Dijken (44) a fait des mesures d'indices et de densités pour des solutions très diluées. En calculant K d'après les résultats des expériences de M. Dijken, on

(1) La loi donne toujours un chiffre plus faible pour le liquide que pour la vapeur [Lorentz et Prytz (37), Prince Galitzine et Wilip (68)].

(2) J'entends ici par coefficient K du corps dissous, la valeur particulière trouvée pour une solution, la constante optique étant la moyenne des coefficients K pour un certain nombre de solutions.

trouve pour les corps que nous avons tous deux étudiés des valeurs très voisines. Pour quelques corps, on a, par exemple :

	Chéneveau.			Dijken.		
KCl	$p = 24{,}26$	$K.10^6 = 254{,}8$	254,2	$p = 3{,}71$	$K.10^6 = 253{,}8$	256,9
	$= 2{,}77$	$= 248{,}5$		$= 0{,}058$	$= 260{,}1$	
AzH^4Cl.	$p = 24{,}25$	$K.10^6 = 422{,}1$	422,7	$p = 5{,}34$	$K.10^6 = 419{,}2$	420,9
	$= 5{,}13$	$= 425{,}2$		$= 0{,}088$	$= 423{,}5$	
SO^4Li^2..	$p = 18{,}77$	$K.10^6 = 221{,}6$	222,7	$p = 1{,}36$	$K.10^6 = 222{,}3$	222,4
	$= 4{,}24$	$= 223{,}3$		$= 0{,}034$	$= 222{,}5$	

Tous ces corps sont cependant des électrolytes et leurs propriétés varient énormément, d'après la théorie d'Arrhénius, lorsqu'on les considère en solutions concentrées ou en solutions étendues.

Des expériences d'Hallwachs (**78**) sur les solutions de sucre et d'autres plus récentes de Zoppellari (**146**) sur des non-électrolytes en dissolution, il est facile de déduire que le coefficient K varie très peu avec la concentration des solutions; les variations sont du même ordre de grandeur que pour les solutions d'électrolytes.

Zecchini (**145**) a également, après moi, montré que le pouvoir réfringent spécifique croît peu avec la dilution pour les acides et que, dans le cas des sels, il est en général indépendant de la concentration (1).

Enfin, on a vu que K a sensiblement la même valeur pour le sel solide et le sel dissous.

En résumé, on peut conclure :

Que l'influence du corps dissous sur la marche des

(1) D'après certains auteurs, l'influence de l'ionisation se manifeste par les variations du rapport $\frac{n - n_0}{v}$ ou $\frac{n - n_0}{p}$ (n_0, indice du solvant). Ils concluent, par exemple, à l'ionisation parce que le rapport $\frac{n - n_0}{p}$ diminue quand p augmente. Or, ce rapport ne tient pas compte de la contraction de volume et j'ai montré que la variation du volume moléculaire expliquait cette diminution du rapport $\frac{n - n_0}{p}$.

rayons lumineux semble être une propriété atomique additive. La constante optique qui la caractérise est indépendante de l'état d'ionisation du corps dissous: elle ne dépend pas non plus des hydrates qui ont pu se former (30).

CHAPITRE II.

Pouvoir réfringent moléculaire et pouvoir réfringent équivalent.

1. VALEURS DES POUVOIRS RÉFRINGENTS ÉQUIVALENTS. — On peut appeler *pouvoir réfringent moléculaire du corps dissous* le produit $K \times M = K_M$ ($K = \frac{\Delta}{C}$, M poids moléculaire) qui, comme la constante optique K, est très sensiblement invariable quelle que soit la dilution; et *pouvoir réfringent équivalent* K_e le quotient du pouvoir réfringent moléculaire par la valence ν qui unit les deux atomes dans la molécule ou les deux ions dans la molécule ionisable

$$K_e = \frac{\Delta}{C}\frac{M}{\nu}.$$

J'ai rassemblé dans le Tableau suivant les valeurs des pouvoirs réfringents équivalents $K_1 \frac{M}{\nu}$ que j'ai obtenues pour un certain nombre de substances dissoutes. Les nombres placés en seconde ligne sont déduits des expériences de Dijken sur les solutions très étendues. Ces résultats s'accordent, en général, assez bien avec ceux que l'on peut tirer des déterminations des auteurs qui se sont occupés de cette question (1). J'y ai joint également le

(1) Les résultats empruntés aux auteurs sont les suivants : sels de Cd et ZnI^2, de Muynck (43); HI, HBr, AzH^4I, ClO^2Na, Co^2Na^2, Gladstone et Hibbert (73); RbCl, Conroy (39); SO^4Rb^2 et SO^4Cs^2, Gladstone et Hibbert; $(AzO^3)^2Ba$ et $(AzO^3)^2Sr$, Walter (139). L'ordre de grandeur des limites de concentration est comparable à celui de mes expériences.

résultat de quelques-unes de ces déterminations (en chiffres gras) pour obtenir un Tableau plus complet.

Le Tableau est à double entrée. La valeur de K_e relative à AzO^3Na, par exemple, se trouve dans la colonne au-dessous de AzO^3 et sur la rangée à droite de Na.

TABLEAU I.

	OH.	Cl.	$\frac{1}{2}SO^4$.	AzO^3.	Br.	I.
H.....	0,0060(1)	0,0144	0,0116	0,0176	**0,0208**	**0,0323**
	»	145	115	176	»	»
Li.....	»	0,0149	0,0122	0,0180	»	»
	»	147	122	187	»	»
AzH^4..	0,0152	0,0226	0,0199	0,0257	»	**0,0402**
	»	225	199	258	»	»
Na....	0,0095	0,0157	0,0131	0,0190	0,0217	0,0330
	»	158	132	188	»	»
K.....	0,0129	0,0189	0,0165	0,0223	0,0254	0,0367
	»	191	165	222	»	»
Rb....	»	**0,0218**	**0,0192**	»	»	»
$\frac{1}{3}$ Al...	»	0,0140	0,0118	»	»	»
$\frac{1}{2}$ Mg ..	»	0,0145	0,0117	0,0181	»	»
	»	148	121	180	»	»
$\frac{1}{2}$ Ca...	»	0,0162	»	0,0192	»	»
$\frac{1}{2}$ Cu...	»	0,0165	0,0141	0,0198	»	»
$\frac{1}{2}$ Zn...	»	0,0156	0,0135	»	»	**0,0340**
	»	157	139	0,0198	»	»
$\frac{1}{2}$ Cd...	»	**0,0181**	**0,0160**	**0,0217**	**0,0243**	**0,0359**
$\frac{1}{2}$ Sr...	»	0,0174	»	**0,0205**	»	»
$\frac{1}{2}$ Ba...	»	0,0193	»	**0,0224**	»	»
$\frac{1}{2}$ Pb...	»	»	»	0,0265	»	»
Ag....	»	»	»	0,0277	»	»
Tl.....	»	»	0,0288	»	»	»

(1) Il est remarquable que le nombre donnant le pouvoir réfringent équivalent de l'eau, à l'état liquide, soit le même que celui que l'on obtient lorsqu'on calcule ce pouvoir réfringent d'après la somme des pouvoirs réfringents des constituants gazeux :

$$H^2\,(\text{gaz}) + O\,(\text{gaz}) = H^2O\,(\text{liquide}),$$
$$0{,}0015 \times 2 + 0{,}0029 = 0{,}0059.$$

2. Lois d'additivité. — Ces résultats permettent de mettre en évidence des relations additives assez nettes et d'énoncer, sous une forme générale, les lois approchées suivantes, comme l'avaient déjà annoncé Gladstone et Dijken (1) :

1° *La différence des pouvoirs réfringents équivalents de deux sels de bases* B *et* B' *avec un même acide est un nombre indépendant de la nature de l'acide.*

On peut le constater, d'après le Tableau II, où l'on trouve la différence des valeurs de K_e d'un sel et du sel d'ammonium correspondant, et cela pour divers acides (les nombres en chiffres gras se rapportent à la loi de Lorentz) :

Tableau II.

	Cl.	$\frac{1}{2}SO^4$.	AzO^3.	I.
$AzH^4 - H$	0,0082	0,0083	0,0081	0,0079
	46	**48**	**45**	»
$AzH^4 - Li$	0,0077	0,0077	0,0077	»
	46	**47**	**48**	»
$AzH^4 - Na$	0,0069	0,0067	0,0067	0,0072
	41	**42**	**42**	»
$AzH^4 - K$	0,0037	0,0034	0,0034	0,0035
	21	**21**	**22**	»
$AzH^4 - Rb$	0,0008	0,0007	»	»
$AzH^4 - \frac{Al}{3}$	0,0086	0,0081	»	»
$AzH^4 - \frac{Mg}{2}$	0,0081	0,0082	0,0076	»
	47	**51**	**51**	»
$AzH^4 - \frac{Ca}{2}$	0,0064	»	0,0065	»
$AzH^4 - \frac{Cu}{2}$	0,0061	0,0058	0,0059	»
	40	**40**	**41**	»

(1) La première loi des modules a été formulée par Bender; Gladstone n'a indiqué que les différences entre les sels de K et de Na, c'est-à-dire n'a donné une conclusion qu'avec un nombre d'expériences peut-être insuffisant pour entraîner la conviction; Dijken n'a trouvé une loi *moyenne* que pour les solutions très diluées (*voir* p. 316).

TABLEAU II (*suite*).

	Cl.	$\frac{1}{2}SO^4$.	AzO^3.	I.
$AzH^4-\frac{Zn}{2}$.....	0,0070	0,0060	0,0059	0,0062
$AzH^4-\frac{Cd}{2}$.....	0,0045	0,0039	0,0040	0,0043
$AzH^4-\frac{Sr}{2}$.....	0,0052	»	0,0052	»
$AzH^4-\frac{Ba}{2}$.....	0,0033	»	0,0033	»

	OH.	Cl.	$\frac{1}{2}SO^4$.	AzO^3.	Br.	I.	$\frac{1}{2}CO^3$.	ClO^3.
K — Na.	0,0034	0,0032	0,0034	0,0033	0,0037	0,0037	0,0036	0,0037

2° *La différence des pouvoirs réfringents équivalents de deux sels de groupes acides* A *et* A′ *avec une même base est un nombre indépendant de la nature de la base.*

On peut le vérifier à l'aide du Tableau III.

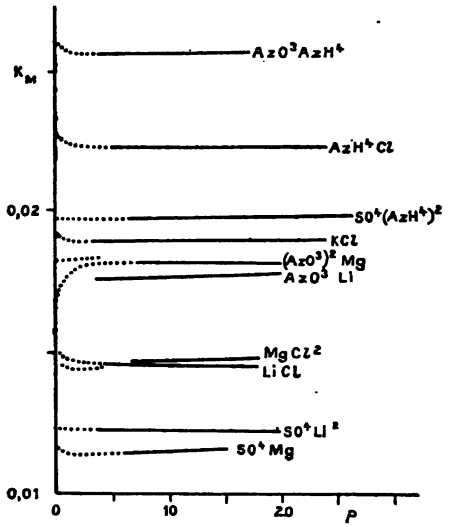
TABLEAU III.

	AzO^3-Cl.	$Cl-\frac{1}{2}SO^4$.	$AzO^3-\frac{1}{2}SO^4$.	I — Br.	I — Cl.
H.....	0,0032	0,0028	0,0060	0,0115	0,0179
	24	15	39	»	»
Li.....	31	27	57	»	»
	18	17	35	»	»
AzH^4...	31	27	58	»	176
	20	16	36	»	»
Na.....	33	26	59	113	173
	19	17	36	»	»
K.....	34	24	58	113	178
	21	15	36	»	»
Rb.....	»	26	»	»	»
$\frac{1}{2}$Cu....	33	24	57	»	»
	17	18	35	»	»
$\frac{1}{2}$Zn....	41	21	59	»	183
$\frac{1}{2}$Cd....	36	21	57	116	178
$\frac{1}{2}$Sr....	31	»	»	»	»
$\frac{1}{2}$Ba....	31	»	»	»	»
$\frac{1}{2}$Mg....	36	28	64	»	»
	24	16	40	»	»
$\frac{1}{2}$Ca....	»	30	»	»	»
$\frac{1}{3}$Al....	»	22	»	»	»

Il résulte de l'examen de ces Tableaux qu'il est *impossible de former des modules* pour les divers ions, les lois d'addition n'étant pas rigoureuses.

3. COMPARAISON ENTRE LES RÉSULTATS OBTENUS AVEC LES SOLUTIONS CONCENTRÉES ET AVEC LES SOLUTIONS ÉTENDUES. — J'ai tracé (*fig.* 23) la représentation graphique de la

Fig. 23.

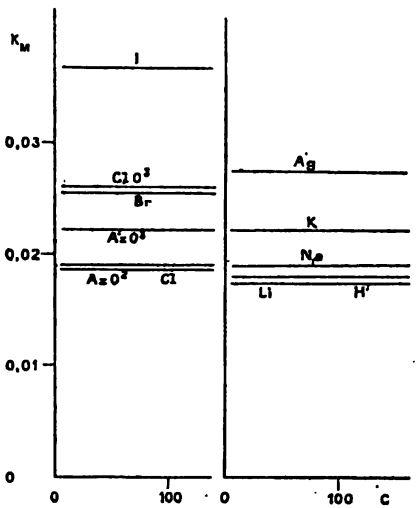


valeur de K_M pour diverses concentrations à l'aide de mes résultats (traits pleins) et de ceux de Dijken (traits pointillés). On voit que, en général, nos résultats se raccordent très bien. Lorsqu'il n'y a pas raccord entre les courbes, l'inclinaison des deux droites est très sensiblement la même; une telle différence s'explique si l'on veut bien se rappeler que par la méthode interférentielle c'est pour les valeurs les plus grandes de la concentration qu'on a le plus de peine à compter les franges, tandis que, au contraire, dans mes mesures, ce sont les faibles concentrations qui présentent le maximum d'erreur.

L'erreur est donc systématique. Bien que, aux extrêmes dilutions, le pouvoir réfringent moléculaire varie assez vite avec la concentration, fait qu'il serait très important de confirmer, on peut dire que, dans la plus grande partie de la courbe, l'influence de la concentration ne se fait pas beaucoup sentir sur le pouvoir réfringent moléculaire.

4. Relation entre le pouvoir réfringent moléculaire et le poids moléculaire. — Le pouvoir réfringent moléculaire n'est pas proportionnel au poids moléculaire; le quotient $\frac{K_M}{M}$ diminue quand M augmente (en ne tenant pas compte des sels ammoniacaux). La figure 24 montre,

Fig. 24.



dans le cas des corps envisagés dans les figures 18 et 19, que ces corps se disposent par ordre de poids moléculaire.

En laissant de côté les sels ammoniacaux qui font exception, j'ai indiqué (31) une relation entre le pouvoir réfrin-

gent moléculaire et le poids moléculaire : $K_M = a\sqrt{M}$ (1), a désignant une constante pour les différents sels. Mais il ne faut considérer cette relation que comme une première approximation, assez grossière, de la loi inconnue qui lie ces deux grandeurs. On peut en juger par le Tableau suivant qui donne les valeurs de a pour quelques azotates, chlorures, sulfates. Les azotates paraissent le mieux s'adapter à cette relation :

M'.	AzO^3M'.	ClM'.	$SO^4M'^2$.	M''.	$(AzO^3)^2M''$.	Cl^2M''.	SO^4M''.
H.....	0,0022	0,0024	0,0023	Mg....	0,0030	0,0029	0,0021
Li.....	22	23	23	Cu	29	29	23
Na	21	21	22	Zn	29	27	22
K.....	22	22	25	Sr.....	28	27	»
Rb....	»	20	24	Ba	28	27	»
Ag....	21	»	»	Pb	29	»	»
Tl.....	»	»	25				

En première approximation, le quotient du pouvoir réfringent moléculaire par la racine carrée du poids moléculaire est donc à peu près constant (2).

5. Non-influence de l'ionisation sur le pouvoir réfringent moléculaire. — On sait par les travaux de Le Blanc et Rohland (99), et de Baüer et Muller (13), qui ont complété les recherches de Gladstone, que, si l'on fait la différence des réfractions moléculaires d'un sel de sodium et de l'acide correspondant, on obtient un nombre plus petit pour les acides forts qui sont de bons électrolytes (acides minéraux) que pour les acides faibles (acides organiques) faiblement ionisés. Le Blanc et Rohland en ont conclu que l'*ion hydrogène* a un pouvoir réfringent moléculaire plus grand que l'*atome d'hydrogène*. Si tous

(1) Gladstone a considéré, pour les éléments, la quantité équivalente $K\sqrt{M}$.

(2) Le pouvoir réfringent moléculaire n'est donc pas, comme l'a indiqué Doumer (50), le même pour les sels de même valence; ce qui est conforme aux résultats de Wegner (141).

les atomes d'hydrogène passaient à l'état d'ions, la différence entre la réfraction moléculaire de l'atome et de l'ion serait 2,2 (1).

On admet évidemment dans cette manière de voir que le passage du radical acide à l'état d'anion n'a que peu d'influence sur les propriétés optiques.

Mais le passage d'atome à l'état d'ion peut se faire, d'après Arrhénius, par dilution de l'électrolyte et, si la supposition de Le Blanc et Rohland était vraie, on devrait trouver la différence 2,2 entre le pouvoir réfringent moléculaire d'un électrolyte en solution très concentrée et en solution diluée. Or les nombres suivants, empruntés tant à mes expériences qu'à celles d'autres auteurs, montrent qu'il n'en est rien et que la variation entre les valeurs extrêmes est bien inférieure à ce chiffre :

SO^4H^2....	$p = 95,38$	$K_M 10^3 = 22,5$	écart 0,8
	$p = 3,41$	» $= 23,3$	
AzO^3H...	$p = 99,87$	$K_M 10^3 = 16,4$	écart 0,9
	$p = 5,21$	» $= 17,3$	
HCl.....	$p = 35,58$	$K_M 10^3 = 14,2$	écart 0,3
	$p = 4,13$	» $= 14,5$	
HI.....	$p = 65,3$	$K_M 10^3 = 32,2$	écart 0,3
	$p = 6,56$	» $= 32,5$	

D'ailleurs il est possible qu'une part de cette variation assez faible vienne de l'anion. L'hypothèse de Le Blanc et Rohland ne paraît donc pas exacte, et nous trouvons ainsi une nouvelle démonstration expérimentale de ce fait que l'ionisation a peu d'influence sur K_M, donc sur la constante optique K.

(1) Pour les acides normaux, c'est-à-dire dont le sel de sodium a un anion identique à celui du radical de l'acide, la différence Na — H est plus petite que 1,6 (chiffre fourni par la loi de Lorentz, 2,2 étant le nombre correspondant à la loi de Gladstone). Quand la différence Na — H est plus grande que 2, on admet que le radical de l'acide a une constitution différente de celle de l'anion du sel de sodium, c'est-à-dire que l'on a un pseudo-acide. (Méthode optique différentielle de Muller.)

Zecchini a encore confirmé récemment cette conclusion en montrant que, dans les solutions de bases, il est optiquement indifférent que le radical (OH) soit ou non à l'état d'ion.

QUATRIÈME PARTIE.

ÉTUDE DE LA RÉFRACTION DES SOLUTIONS NON UNIQUEMENT AQUEUSES.

CHAPITRE I.

Solutions non uniquement aqueuses.

1. Difficulté de ces expériences. — Si l'ionisation agit peu sur la constante optique du corps dissous dans l'eau, il y a lieu de penser qu'elle aura encore moins d'importance dans des liquides à pouvoir ionisant moindre, et l'on devra trouver alors très sensiblement le même résultat pour tous les solvants.

Il est assez difficile d'opérer avec des corps parfaitement secs ou des solvants bien anhydres.

En réalité, si l'on ne prend pas de précautions suffisantes, la dissolution d'un corps dans un solvant unique pourra renfermer un autre liquide qui sera l'eau.

Il était donc logique de faire d'abord des expériences avec des solutions complexes bien définies; en procédant ainsi, il devenait possible d'aborder plus rigoureusement l'étude des dissolutions dans un seul solvant autre que l'eau. On savait, en effet, quelle était l'influence d'un solvant autre que celui que l'on voulait étudier et quelle correction il fallait au besoin apporter aux déterminations expérimentales.

2. Solutions complexes définies. — Si l'on dissout

un corps déterminé en présence de deux solvants bien définis, il est facile de calculer la part due au corps dissous dans l'action de la dissolution d'indice n sur la propagation de la lumière. On a, en effet,

$$(1) \qquad n-1 = n_e - 1 + n_{e'} - 1 + n_s - 1,$$

n_e et $n_{e'}$ étant les indices des solvants dans la dissolution en tenant compte de leur état de dilution, par exemple d'après la loi de Gladstone.

Si K_1, K'_1, K', K'' sont les constantes optiques du corps dissous, des deux solvants et de la solution, on a alors

$$n-1 = \frac{n_1-1}{d_1}\frac{[100-(p+p')]D}{100} + \frac{n'_1-1}{d'_1}\frac{p'}{100}D + 10K_1pD$$

ou

$$(2) \quad 100\frac{n-1}{D} = 100K'' = 1000\left\{K'_1[100-(p+p')] + K'p' + K_1p\right\}.$$

Dans cette formule, p et p' sont les poids de sel pour 100 et de solvant d'indice n'_1 et de densité d'_1; n_1 et d_1 désignent l'indice et la densité de l'autre solvant : enfin, n et D sont l'indice et la densité de la dissolution (¹).

Ceci n'est qu'une application particulière de la généralisation suivante, que j'ai précédemment donnée à l'hypothèse énoncée dans le cas d'un seul corps dissous et d'un seul solvant (extension de la loi de Gladstone aux mélanges) :

Quand dans une solution on a plusieurs corps en présence incapables de réagir chimiquement l'un sur l'autre, l'influence exercée par la solution sur la propagation de la lumière est sensiblement égale à la somme des actions exercées par chacun des corps qui la constituent.

(¹) On a, en effet,

$$n_e = 1 + (n_1-1)\frac{100-(p+p')}{100}\frac{D}{d_1}, \qquad n'_e = 1 + (n'_1-1)\frac{p'}{100}\frac{D}{d'}.$$

En remplaçant dans la formule (1) n_e et $n_{e'}$ par leurs valeurs, on aura :

$$\Delta = n_s - 1 = n - n_e - n'_e$$
$$= (n-1) - (n_1 - 1)\frac{100 - (p+p')}{100}\frac{D}{d_1} - (n'_1 - 1)\frac{p'}{100}\frac{D}{d'_1}.$$

On pourra également calculer la valeur de $K = \frac{\Delta}{C}$, C, concentration $= 10pD^{gr}$ par litre.

Voici quelques résultats. Dans les Tableaux qui suivent on indiquera toujours, pour qu'on puisse les comparer, les valeurs de K obtenues comme nous l'avons vu ci-dessus (K_1), et les valeurs de K déduites de l'étude du corps pur ou de sa solution aqueuse (K_A).

Glycérine dans l'éther et l'acide acétique.

Éther.	Acide acétique.	Glycérine.	n_D à 22°,5.	$D_{\frac{22°,5}{4}}$	C.	Δ.	$K_1.10^6$.	$K_A.10^6$.
100	0	0	1,3500	0,7106				
0	100	0	1,3721	1,0502				
0	0	100	1,4720	1,2572				375
37,66	55,66	6,68	1,3736	0,9165	61,22	0,0232	378	

$CuCl^2$ *dans l'alcool et le toluol* (1).

Alcool.	Toluol.	$CuCl^2$.	n_D à 16°.	$D_{\frac{16}{4}}$	C.	Δ.	$K_1.10^6$.	$K_A.10^6$.
100	0	0	1,3629	0,7941				
0	100	0	1,4976	0,8684				
0	0	100						247
79,64	14,56	5,80	1,3926	0,8511	49,36	0,0119	241	243
47,28	49,28	3,44	1,4346	0,8576	29,50	0,0072	244	

(1) $CuCl^2$ est insoluble dans le toluène seul.

L'un des solvants peut être l'*eau :*

HCl *dans l'alcool et l'eau.*

HCl.	H^2O.	Alcool.	n_D à 15°.	$D_{\frac{15}{15}}$.	$K_1.10^6$. HCl	$K_1.10^6$. alcool.	$K_A.10^6$. HCl	$K_A.10^6$. alcool.
19,42	80,58	0	1,3785	1,0974			393	
15,64	64,91	19,45	1,3796	1,0355	392	456		
11,25	46,69	42,06	1,3810	0,9728	393	456		
6,11	25,36	68,53	1,3776	0,8964	400	456		
0	0	100	1,3630	0,7965				456

AzH^4Cl *dans divers solvants.*

t.	AzH^4Cl.	H^2O.	Alcool.	Glycérine.	n_D.	D.	C.	Δ.	$K_1.10^6$.	$K_A.10^6$.
16°,0	24,02	75,98			1,3789	1,0686	256,69	0,1080		421
16°,0	20,98	66,11	12,91		1,3814	1,0364	217,44	0,0916	421	
17°,5	11,31	35,79		52,90	1,4272	1,1691	132,23	0,0559	423	

$MgCl^2$ *dans l'eau et l'alcool.*

t.	$MgCl^2$.	H^2O.	Alcool.	n_D.	D_1.	C.	Δ.	$K_1.10^6$.	$K_A.10^6$.
17°,5	10,26	11,66	78,08	1,3886	0,9112	93,36	0,0291	311	305

On peut considérer encore que l'eau est introduite non pas libre, mais combinée; les Tableaux suivants se rapportent à $MgCl^2$, $6H^2O$, sel qu'on peut très bien dessécher et que l'on a dissous dans les alcools éthylique et isoamylique.

$MgCl^2$, $6H^2O$ *dans l'alcool éthylique.* $t = 15°,5$.

$MgCl^2$.	H^2O.	Alcool.	n_D.	D.	C.	Δ.	$K_1.10^6$.	$K_A.10^6$.
9,07	10,31	80,62	1,3872	0,9007	81,69	0,0251	307	
7,00	7,95	85,05	1,3818	0,8757	61,30	189	308	306
4,79	5,45	89,76	1,3763	0,8508	40,75	126	309	305
2,47	2,81	94,72	1,3695	0,8238	20,35	60	300	
0	0	100	1,3629	0,7953				

$MgCl^2, 6H^2O$ *dans l'alcool isoamylique.* $t = 14°$.

$MgCl^2$.	H^2O.	Alcool.	n_D.	D.	C.	Δ.	$K_1.10^6$.	$K_\Delta.10^6$.
4,08	4,64	91,28	1,4164	0,8579	35,00	0,0108	308	303 305
3,10	3,53	93,37	1,4147	0,8478	26,28	80	304	
2,09	2,37	95,54	1,4133	0,8384	17,52	54	308	
1,05 (1)	1,20	97,75	1,4119	0,8292	8,71	25	290	
0	0	100	1,4105	0,8199				

Enfin il est possible d'avoir des solutions encore plus complexes :

Glycérine.	H^2O.	Alcool.	AzH^4Cl.	$MgCl^2$.	t.	n_D.	D.	C.	Δ.	$K_1.10^6$.	$K_\Delta.10^6$
	70,93	6,13	22,13	0,81	16°	1,3812	1,0576	234,05	0,0984	420	422
40,14	27,51	23,65	8,70		17°,5	1,4145	1,0709	93,17	0,0394	423	

Il résulte de toutes ces expériences que, *lorsqu'on a une précision suffisante sur la concentration du corps dissous, la constante optique est sensiblement la même quels que soient le solvant ou le nombre de solvants considérés.*

3. Solutions simples de corps dans un solvant autre que l'eau. — Après la conclusion précédente, il était bien évident que, si une solution plus simple ne donnait pas de bons résultats, c'est qu'on voulait la traiter comme telle alors qu'elle était complexe; cette complexité était due à l'eau contenue dans les corps en proportion variable, quoique toujours assez faible.

J'ai cherché alors à opérer avec assez de soin et de rapidité pour éviter l'influence de l'hydratation et n'avoir en présence que le sel et le solvant. Ce sont ces expériences que je vais décrire; je montrerai plus tard ce qui arrive lorsqu'on ne prend pas assez de précautions.

Le sel pur (2), aussi sec qu'il est possible de l'avoir, est

(1) La précision sur la concentration étant faible, la valeur de K_1 ne sera pas connue avec une grande certitude. J'ai donné ce résultat pour qu'on s'en rende compte.

(2) Ce sel est pris à l'état fondu chaque fois qu'on le peut; il est parfois repurifié par dissolution dans le solvant et cristallisation.

dissous sans aucun transvasement dans le vase fermé à l'émeri qui le contient; le solvant employé est lui-même aussi anhydre que possible. Quand le corps est partiellement dissous, on fait passer la portion dissoute dans un flacon soigneusement bouché à l'émeri et l'on recommence plusieurs fois les mêmes opérations jusqu'à complète dissolution. On filtre s'il y a lieu rapidement à l'abri de l'air humide. La dissolution prête, on la titre chimiquement sur une certaine quantité pesée en fiole bouchée. On sacrifie un peu ainsi à la précision, mais c'est le seul moyen d'expérimenter avec des sels même légèrement déliquescents dont on ne pourrait connaître le poids exactement par pesée directe. D'ailleurs certains sels, même bien purs, donnent par leur dissolution un louche ou une précipitation; il faut donc filtrer et la pesée directe ne signifierait rien.

J'ai rassemblé dans les Tableaux qui suivent le résultat de mes expériences:

p.	D_1 [1].	n_a.	C_1.	Δ_1.	$K_1 . 10^6$.
LiCl *dans l'alçool méthylique,* $t = 14°,5$.					
17,49	0,9288	1,3741	162,30	0,0564	348
13,11	0,8933	1,3626	117,00	408	349
9,41	0,8655	1,3536	81,37	285	349
5,12	0,8348	1,3434	42,70	150	351
0	0,7976	1,3307			
LiCl *dans l'alcool éthylique,* $t = 14°,5$.					
10,04	0,8693	1,3864	87,19	0,0299	343
7,69	0,8502	1,3807	65,32	229	350
5,24	0,8340	1,3757	43,66	154	352
2,68	0,8161	1,3698	21,85	77	352
0	0,7966	1,3632			

[1] Je rappelle que $D_1 = D - a : d_1 - a$ et avec une précision souvent suffisante $D : d_1$, $a = 0,00129$.

p.	D_t.	n_D.	C_t.	Δ_t.	$K_t.10^6$.
		$CuCl^2$ *dans l'alcool éthylique*,		$t = 14°,5$.	
7,84	0,8591	1,3781	67,31	0,0169	251
6,00	0,8440	1,3745	50,61	125	247
4,06	0,8287	1,3712	33,64	85	253
2,07	0,8135	1,3678	16,83	43	255
0	0,7985	1,3643			
		$MgCl^2$ *dans l'alcool éthylique*,		$t = 22°,5$.	
5,24	0,8395	1,3752	43,89	0,0129	296
2,70	0,8157	1,3679	21,96	65	296
0	0,7915	1,3605			
		$CaCl^2$ *dans l'alcool éthylique*,		$t = 22°$.	
17,50	0,9264	1,3957	161,76	0,0473	292
14,42	0,8984	1,3890	129,26	385	298
11,15	0,8730	1,3825	97,13	289	297
9,44	0,8604	1,3791	81,04	239	295
7,68	0,8474	1,3756	64,94	189	291
3,97	0,8190	1,3682	32,44	96	296
0	0,7903	1,3603			
		$ZnCl^2$ *dans l'éther éthylique*,		$t = 22°$ (1).	
22,02	0,8964	1,3880	196,95	0,0439	223
17,40	0,8475	1,3774	147,15	327	222
12,26	0,8045	1,3693	98,60	217	220
5,53	0,7521	1,3592	41,30	93	224
0	0,7132	1,3512			
		$SnCl^2$ *dans l'alcool éthylique*,		$t = 16°$.	
16,10	0,8956	1,3834	144,03	0,0405	281
8,53	0,8455	1,3731	72,04	201	279
0	0,7951	1,3629			
		AzH^4Cl *dans la glycérine*,		$t = 18°$.	
6,75	1,2708	1,4788	85,66	0,0356	416
2,73	1,2670	1,4755	34,53	145	420
0	1,2646	1,4730			

(1) Cette expérience a dû être recommencée plusieurs fois avant de donner quelque certitude. Il y a de nombreuses causes d'erreur : acidité du sel même pur, déliquescence très grande, variation notable de l'indice avec la température, évaporation rapide.

En résumé, on a :

	LiCl.	$CuCl^2$.	$MgCl^2$.	$CaCl^2$.	$ZnCl^2$.	$SnCl^2$.	AzH^4Cl.
$10^6 K_1$ moyen solutions aqueuses...	350	247	305	291	230	279	421
» précédentes.	349 349	252	296	295	222	280	418

Le Blanc et Rohland (**99**) et Gladstone et Hibbert (**74**) ont déjà fait des déterminations identiques, et leurs résultats joints aux miens permettent de dire qu'*il y a peu de différence entre la constante optique* K_1 *du corps dissous dans l'eau ou dans un autre solvant.*

Bien entendu, il faudrait encore de nombreuses déterminations pour savoir si la loi est vraiment générale. Le degré d'approximation de cette loi ressort de l'examen du Tableau suivant dans lequel j'ai rassemblé les résultats pour LiCl, d'après divers auteurs, pour des concentrations comparables (**33**) :

1° LiCl *dans l'eau.*

Gladstone et Hibbert.		Chéneveau.		Beer et Kremers.	
p.	K.10^6.	*p.*	K.10^6.	*p.*	K.10^6.
43,4	341	1re *Série.*		40,09	342
24,1	348	43,44	340	24,53	347
13,1	348	30,31	347	Conroy.	
10,59	353	2e *Série.*		4,15	349
6,77	350	32,16	346	2,10	348
5,10	355	25,15	347	Dijken.	
Walter.		17,52	349	1,05	346
33,0	343	9,17	347	0,26	344
20,3	347	3e *Série.*			
8,76	346	16,12	348		
4,20	345	13,10	350		
		9,99	351		
		8,39	351		
		6,77	351		
		3,44	352		

2° LiCl *dans quelques alcools.*

Chénevеau.		Gladstone et Hibbert.		Andrews et Ende.	
p.	K.10^6.	*p.*	K.10^6.	*p.*	K.10^6.
CH^4O.		C^2H^6O.		$C^5H^{12}O$.	
17,49	348	1re *Série.*		6,46	349
13,11	349	19,44	344	5,71	353
9,41	349	11,76	350	5,05	352
5,12	351	2e *Série.*		3,40	351
C^2H^6O.		13,7	351	2,57	354
10,04	343	10,7	350		
7,69	350	8,1	353		
5,24	352	3e *Série.*			
2,68	352	14,2	352		
		11,56	356		
		9,17	355		
		C^3H^8O.			
		11,29	345		

J'ai représenté, figure 25, la variation de n en fonction de p pour LiCl dans les solvants qui suivent : alcool amylique (courbe I); alcool à 86 pour 100 (II); alcool éthylique (III); alcool méthylique (IV); eau (V).

La figure 26 résume les résultats du Tableau précédent d'une manière plus saisissante encore. Elle permet de juger, d'un seul coup d'œil, l'exactitude de la relation $\Delta = KC$ pour le chlorure de lithium dissous dans l'alcool (points marqués ⊙) ou dans l'eau (points marqués ×) (courbe I). La courbe II se rapporte, d'une manière identique, au chlorure de calcium.

4. Exceptions. — Si l'on regarde avec attention les résultats de Le Blanc ou de Gladstone, on remarque cependant des exceptions à la loi approchée précédente. Par exemple, l'acétone paraît donner des résultats plus élevés

Fig. 25.

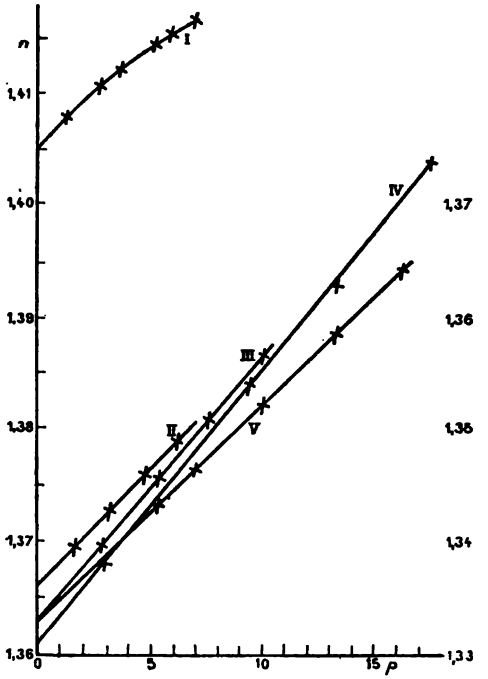
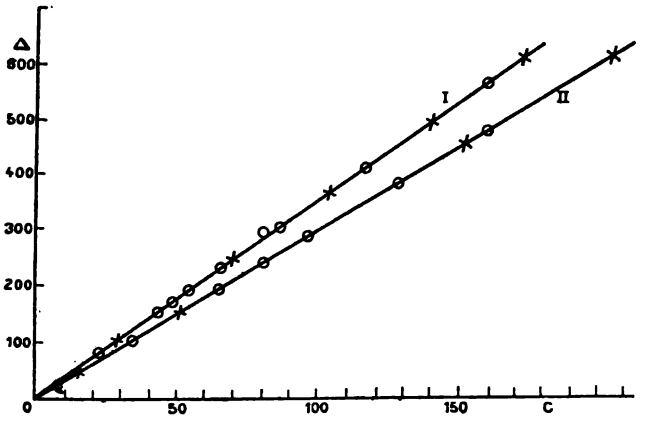

n
1,41
1,40
1,39
1,38
1,37
1,36
I
II
III
IV
V
1,37
1,36
1,35
1,34
1,33
0
5
10
15
ρ

Fig. 26.


Δ
600
500
400
300
200
100
0
50
100
150
C
I
II

que les autres solvants. Or ce corps présente fréquemment dans la dissolution de corps organiques une action de même sens (1). Il en est de même de l'acide chlorhydrique dissous.

J'ai repris l'étude de la dissolution de quelques corps, par exemple $HgCl^2$ dans l'acétone ou dans une solution d'HCl, et je suis arrivé à cette conclusion que les résultats des auteurs précités sont exacts.

$HgCl^2$ *dans l'acétone,* $t = 18°$.

t.	p.	D_1.	n_D.	C_1.	Δ_1.	$K_1.10^6$.	$K_A.10^6$.
18°	36,46	1,1712	1,3996	426,40	0,0647	151	142
»	15,31	0,9237	1,3735	141,16	215	152	
»	9,91	0,8753	1,3682	86,57	133	153	
»	0	0,8000	1,3600				

$HgCl^2$ *dans des solutions d'*HCl *à* 3,5 pour 100.

18	0	1,0167	1,3408				142
22	0	1,0157	1,3405				
»	3,50	1,0460	1,3441	36,53	0,0061	167	
18	7,46	1,0808	1,3482	80,50	129	160	
»	13,22	1,1400	1,3545	150,71	229	152	
»	20,16	1,2175	1,3627	245,11	369	150	
»	23,30 (saturée)	1,2590	1,3661	292,95	424	144	

$HgCl^2$ *dans des solutions d'*HCl *à* 19,42 pour 100.

15	0	1,0975	1,3785				
»	5,31	1,1466	1,3840	60,83	0,0096	158	142
»	9,09	1,1836	1,3883	107,51	172	160	
16	0	1,0967	1,3784				
»	13,73	1,2300	1,3934	168,69	0,0273	162	
»	22,30	1,3341	1,4055	297,17	478	161	
»	26,56	1,3914	1,4118	369,16	592	160	
18	0	1,0958	1,3780				
»	28,91	1,4254	1,4154	411,59	0,0659	160	

(1) Lorsqu'on calcule le pouvoir réfringent moléculaire P d'un composé organique, d'après les modules de Brühl et de Conrady, et qu'on le compare au pouvoir réfringent expérimental P', lorsque ce dernier est plus grand que le premier, on dit qu'il y a *exaltation* du pouvoir réfringent, en appelant ainsi la différence P' — P.

Pour expliquer ces exceptions, on peut supposer : 1° la pureté du solvant ou du corps dissous insuffisante; 2° la combinaison ou une action chimique dans la solution. Je vais dire un mot de ces deux hypothèses.

5. INFLUENCE DE LA PURETÉ DU SOLVANT OU DU CORPS DISSOUS. — Si le solvant ou le corps dissous contiennent une impureté, de l'eau par exemple, en quantité minime, on peut connaître la *quantité totale d'eau* contenue dans la solution et éliminer son action optique.

Soit p le poids de sel pour 100^g de solution; la constante optique réelle y est inconnue : le calcul, d'après l'expérience, n'a donné qu'une valeur de K_1 différente de celle obtenue dans d'autres solvants et c'est la preuve d'une anomalie; soient K'', K', K'_1 les constantes optiques de la solution, du solvant et de l'eau qu'on suppose exister et dont les quantités sont 100, $100-(p+x)$ et x.

D'après la formule (2) vue précédemment, on peut écrire

$$x K'_1 + py + [100-(p+x)]K' = 100K'',$$

$$(3) \qquad x(K'_1 - K') + py = 100(K'' - K') + pK' = A.$$

Avec le solvant aussi pur que possible, on dilue dans une proportion connue P^g de solvant pour P'^{g} de la première solution; on a alors

$$x\frac{P'}{P+P'}K'_1 + \frac{pP'}{P+P'}y + \left\{\frac{[100-(p+x)]P'}{P+P'} + P\right\}K' = 100K''_1,$$

K''_1 étant la constante optique de la solution dérivée, ou

$$(4) \qquad xP'(K''-K') + pP'y = B.$$

De ces deux équations (3) et (4) en x et y on tire la quantité d'eau x et, en éliminant l'influence optique xK'_1 de cette eau, on doit trouver pour y une valeur voisine de la constante optique K_1 du corps dissous, si l'eau seule gênait.

Remarque. — On peut ajouter une dissolution du solvant pur dans l'eau et calculer la proportion a du solvant pur pour 100 en fonction de la constante K_2'' de cette dissolution par la relation

$$aK' + (100 - a)K_1' = 100K_2''.$$

La formule (2) pour la solution dérivée devient alors

$$x\frac{P'}{P+P'}K_1' + \left(P - \frac{aP}{P+P'}\right)K_1' + \frac{pP'y}{P+P'} + \left\{\frac{[100-(p+x)]P'}{P+P'} + \frac{Pa}{100}\right\}K' = 100K_1''.$$

Il est plus simple, comme je l'ai fait, d'admettre que K_1 (corps dissous) a bien la même valeur dans la solution complexe que dans une solution simple, aqueuse ou non; connaissant $y = K_1$, on connaîtra la quantité d'eau x. Si cette quantité d'eau est bien la cause du changement de K_1, on devra, dans des solutions dérivées de la dissolution initiale, trouver la même valeur de K_1 pour le sel dissous si l'on élimine l'influence optique de l'eau, la quantité d'eau contenue dans chaque solution pouvant être facilement connue, puisqu'elle dépend de la quantité x déterminée.

Par exemple, j'ai fait dans l'alcool éthylique contenant plus ou moins d'eau des dissolutions de sels sans prendre beaucoup de précaution, de sorte que ces sels contenaient aussi fort probablement une teneur variable et inconnue d'eau. Néanmoins l'impureté n'étant que l'eau, j'ai pu corriger son action optique et j'ai alors trouvé que les valeurs de K_1 étaient sensiblement les mêmes pour toutes ces solutions.

J'ai considéré l'eau comme impureté. Il en sera nécessairement de même si la solution contient tout autre corps étranger dont l'analyse chimique aura pu exactement fixer la nature.

LiCl.	H^2O.	Alcool pur.	n_D à 14°,5.	$D_{\frac{14°,5}{4}}$	C.	Δ corrigé.	K.10⁶ admis.	K.10⁶ trouvé.
6,16	9,42	84,42	1,3790	0,8662	»	»	350	»
4,67	10,51	84,82	1,3759	0,8583	40,08	0,0138	»	344
3,14	11,63	85,23	1,3730	0,8504	26,70	0,0095	»	355
1,71	12,77	85,52	1,3696	0,8426	14,41	0,0051	»	354
Alcool à 86 p. 100 employé			1,3666	0,8347	»	»	»	»

$MgCl^2$.	H^2O.	Alcool pur.	n_D à 13°.	$D_{\frac{13°}{4}}$	C.	Δ corrigé.	K.10⁶ admis.	K.10⁶ trouvé.
9,05	2,75	88,20	1,3889	0,8853	»	»	305	»
6,95	2,13	90,92	1,3827	0,8636	60,02	0,0182	»	308
4,76	1,45	93,79	1,3767	0,8424	40,10	123	»	307
2,44	0,75	96,81	1,3706	0,8206	20,02	62	»	310

6. Influence de la combinaison. — Si, malgré la correction indiquée au numéro précédent, la valeur de K_1 est encore discordante, il est alors probable qu'une action chimique intervient au sein de la dissolution entre le solvant et le corps dissous.

Féry (62) puis Verschaffelt (135) ont déjà montré que tout écart à la loi des mélanges donnée par la relation (4), page 202, indiquait une réaction chimique dans la solution.

Au lieu d'une droite, on a, par exemple, dans le cas d'un acide A et d'une base B monovalents, deux droites qui se coupent au point où se forme le composé AB. Il y a également avec la formule (7), page 203, écart entre l'expérience et le calcul; le coefficient de contraction du volume n'est plus comparable à la variation de l'indice (1).

Je vais considérer des solutions dans lesquelles il se produit une combinaison chimique bien définie. Je vais montrer que la caractéristique de cette combinaison est de donner à la quantité K, calculée par la méthode générale, pour l'un quelconque des corps agissants, une valeur

(1) Il y a plutôt proportionnalité assez grossière entre les coeffi-

qui n'est plus constante si la concentration par rapport au corps considéré vient à changer. Cette variation de K ne sera manifeste qu'en tenant compte des concentrations et des constantes optiques des *produits initiaux*.

Au contraire, si l'on connaît la réaction, on peut calculer la *composition finale* et alors la valeur de K calculée pour un corps quelconque, en éliminant l'influence optique de tous les autres, ne variera plus en passant d'une solution à l'autre et sera bien identique à la constante optique du corps; c'est ce qu'indiquent les résultats inscrits dans la seconde partie de chacun des Tableaux suivants alors que la première partie des Tableaux montre la variation de K.

A. J'ai envisagé deux réactions simples :

1° *Sans précipitation :*

$$KOH + HCl = KCl + H^2O \qquad t = 14^\circ,5.$$

	Volumes KOH (17,78 pour 100.)	Volumes HCl (19,42 pour 100.)	pKOH.	pHCl.	D_4.	n_D.	K.10⁶ HCl.	K.10⁶ KOH.
	0	10	»	100	1,0980	1,3790	393	»
1...	2,5	7,5	26,21	73,79	1,0987	1,3684	373	»
2...	5,0	5,0	51,59	48,41	1,0994	1,3580	352	»
3...	7,5	2,5	76,17	23,83	1,1257	1,3589	330	»
	10	0	100	»	1,1700	1,3678	»	226

cients c et η_1 :

		c.	η.	$a = \frac{\eta}{c}$.	$\frac{1-\eta_1}{1-c}$.
KOH + HCl	Solution 1...	0,0154	0,0207	1,34	1,005
	» 2...	0,0304	0,0413	1,35	1,011
	» 3...	0,0228	0,0315	1,38	1,009
AzO^3Ag + HCl	Solution 1...	0,0341	0,0134	0,39	0,979
	» 2...	0,0671	0,0283	0,42	0,960
	» 3...	0,1089	0,0460	0,42	0,934

On voit ici que le terme $\frac{1-\eta_1}{1-c}$ n'est plus comparable à l'unité, les erreurs d'expérience ne portant, en effet, que sur le troisième chiffre décimal.

Composition finale.

	KOH.	HCl.	KCl.	H^2O.	K.10^6 (HCl).	K.10^6 (KCl).	K.10^6 (KOH).
1....	»	11,29	6,20	82,51	396	251	»
2....	»	3,42	12,20	84,38	396	253	»
3....	6,43	»	9,45	84,12	»	250	224

2° *Avec précipitation :*

$$AzO^3Ag + HCl = AgCl + AzO^3H \qquad t = 15°.$$

	Volumes AzO^3Ag (18,40 pour 100.)	Volumes HCl (19,42 pour 100.)	$pAzO^3Ag$.	$pHCl$.	D_1.	n_D.	K.10^6 (HCl).
1....	2,5	7,5	26,37	73,63	1,0800	1,3680	443
2....	5,0	5,0	51,79	48,21	1,0620	1,3567	536
3....	7,5	2,5	76,32	23,68	1,0413	1,3445	326
	10,0	0	100	0	1,1789	1,3551	»

Composition finale (AgCl enlevé).

	HCl.	H^2O.	AzO^3H.	K.10^6 (HCl).	K.10^6 (AzO^3H).
1....	13,82	84,30	1,88	396	290 (1)
2....	7,95	88,21	3,84	394	280
3....	1,80	92,30	5,90	385	275

B. J'ai envisagé également le cas de corps qui peuvent se combiner en donnant deux composés :

$$\left.\begin{aligned} SO^4K^2 + KOH &= SO^4KH + H^2O \\ SO^4KH + KOH &= SO^4K^2 + H^2O\ (^2) \end{aligned}\right\} \quad t = 22°,5$$

(1) On remarquera que les nombres s'écartant le plus de la moyenne correspondent aux plus faibles concentrations.

(2) La saturation correspondait à une solution de SO^4K^2 de 10 pour 100 d'indice 1,3452, le même d'ailleurs qu'indiquait la courbe tracée avec les chiffres du Tableau.

	Volumes SO^4H^2 (26,02 pour 100.)	Volumes KOH (11,55 pour 100.)	n_D.	D_1.	K.10^6 (SO^4H^2).	K.10^6 (KOH).
	10	0	1,3638	1,1874	232	»
1...	8	2	1,3584	1,1632	227	166
2...	6	4	1,3529	1,1375	221	185
3...	4	6	1,3483	1,1153	207	190
4...	2	8	1,3473	1,0927	219	224
	0	10	1,3542	1,1035	»	234

Compositions finales.

	H^2O.	SO^4KH.	KOH.	SO^4H^2.	K.10^6 (SO^4KH).
1....	77,43	5,29	»	17,28	199
2....	81,06	10,73	»	8,21	200
3....	84,23	15,08	0,69	»	202

	SO^4K^2.	KOH.	H^2O.	K.10^6 (SO^4K^2).
4.....	8,03	2,87	89,10	186

Les mêmes considérations sont donc vraies ici encore, qu'il se forme SO^4KH ou SO^4K^2. Dans le cas du bisulfate, la valeur de K.10^6 est à peu près constante quelle que soit la concentration. Si elle changeait avec la dilution, cette variation serait l'indice d'une dissociation chimique.

Quand on considère des solutions de bisulfate de potassium dont la concentration diminue, la constante optique du bisulfate diminue et paraît tendre vers une limite K.$10^6 = 207$ qui correspond à un mélange de SO^4H^2 et de SO^4K^2. Exemple :

p.	C_1.	D_1.	n.	Δ_1.	$k_1.10^6$.
26,74	316,70	1,1845	1,3575	0,0685	217
21,08	253,46	1,1500	1,3533	0,0548	216
11,80	136,85	1,0770	1,3433	0,0269	212
5,57	57,74	1,0387	1,3388	0,0121	209

On peut donc admettre que l'eau dissocie la combi-

naison chimique peu stable formée entre l'acide et la base, c'est-à-dire que dans des solutions étendues on n'a plus une *combinaison* mais un *mélange de* SO^4H^2 *et* SO^4K^2, ces deux corps étant dans ces conditions sans action chimique l'un sur l'autre (1). Quand on se rapproche de cet état de mélange, la constante $K.10^6$ se rapproche de la valeur 207. Cette dissociation des bisulfates a été déjà mise en évidence par M. Bouty (**23**), dans des solutions très diluées, à l'aide des conductibilités électriques de ces solutions.

On peut encore mettre en évidence l'influence de la combinaison chimique dans la solution en utilisant les pouvoirs réfringents moléculaires. Si l'on a une réaction chimique de la forme

$$MOH + RH = MR + H^2O,$$

M représentant un métal et R un radical acide, il y aura combinaison chimique si la somme des pouvoirs réfringents moléculaires des corps qui se combinent est différente de la somme des pouvoirs réfringents des corps formés après la combinaison. Par exemple :

$$KOH + HCl = KCl + H^2O \ldots \underbrace{0{,}0129 + 0{,}0144}_{0{,}0273} \neq \underbrace{0{,}0189 + 0{,}0060}_{0{,}0249},$$

$$KOH + SO^4H^2 = SO^4KH + H^2O \ldots \underbrace{0{,}0129 + 0{,}0232}_{0{,}0361} \neq \underbrace{0{,}0272 + 0{,}0060}_{0{,}0332},$$

$$2KOH + SO^4H^2 = SO^4K^2 + 2H^2O \ldots \underbrace{0{,}0258 + 0{,}0232}_{0{,}0490} \neq \underbrace{0{,}0230 + 0{,}0120}_{0{,}0450}.$$

Ces résultats, comme les précédents, sont la conséquence du fait : les lois d'additivité ne sont pas rigoureuses.

(1) On peut supposer, par analogie, que, si des hydrates peuvent se former dans les solutions aqueuses, ils y sont certainement dissociés dans les solutions étendues.

Pour expliquer la différence entre la somme des pouvoirs réfringents moléculaires des corps entrant dans le premier membre d'une équation chimique et ceux qui se trouvent dans le second, on peut, de plus, faire cette hypothèse que les coefficients K n'ont pas la même valeur pour les divers ions suivant le groupe auquel ces ions sont liés et, sans doute aussi, suivant le mode de liaison.

Par exemple, le radical SO^4 n'aurait pas la même valeur optique dans SO^4H^2 et SO^4K^2 ni dans SO^4KH. Dans ce dernier cas le radical véritable serait constitué par SO^4H, comme on l'admet en Électrochimie.

En résumé, il y a lieu de penser que, *puisque l'ionisation a peu d'influence sur les corps dissous, l'anomalie optique sera, en l'absence d'impureté, l'indice d'une modification chimique au sein de la dissolution.* Ce procédé d'investigation permettra, sans doute, d'indiquer *dans la solution même* la formation d'un composé.

CHAPITRE II.

Applications.

1. Titrage de l'eau contenue dans un sel cristallisé ou dans une solution. — Soit un sel cristallisant avec n molécules d'eau. Prenons un poids p de ce sel et dissolvons-le, par exemple dans l'alcool, ou, s'il y est insoluble, dans un mélange d'eau et d'alcool. La formule (2) donnera la valeur de la constante optique du sel cristallisé K si nous admettons pour constante optique du sel anhydre la valeur K, trouvée dans nos expériences.

Si M est le poids moléculaire du sel anhydre, comme la quantité x d'eau contenue dans le poids p de sel est donnée par la relation

$$Kp = K'x + K_1(p - x)$$

(K′ constante optique de l'eau), on a donc

$$\frac{x}{p-x} = \frac{n.18}{M},$$

$$n = \frac{x\,M}{(p-x)\,18}.$$

Si l'on trouve $K = K_1$, $x = 0$, $n = 0$, le sel est anhydre.

Exemples. — 1° On dissout 4ᵍ,24 de $BaCl^2$ anhydre dans 50 parties d'eau et 15,8 d'alcool, ce qui fait en poids pour 100 : $BaCl^2$, 6,05; H^2O, 71,40; alcool, 22,55. La dissolution à 16°,5 donne : $n_D = 1,3579$, $D_1 = 1,0152$. L'application de la méthode précédente donne

$$K.10^6 = 185, \qquad x = 0, \qquad n = 0.$$

2° On dissout dans 50ᵍ H^2O et 15ᵍ,8 d'alcool un poids $p = 8^g,66$ de $BaCl^2$ hydraté bien sec. La solution à 16°,5 a les constantes : $n_D = 1,3637$, $D_1 = 1,0547$. On a

$$K'_1 = 208, \qquad x = 1,4, \qquad n = 2.$$

Si l'on connaît le titre de la solution aqueuse d'où un sel peut précipiter sous l'influence d'un autre solvant, la quantité d'eau trouvée doit être égale à la quantité calculée si le sel s'est bien déposé à l'état anhydre.

Exemple. — On précipite 27ᵍ,447 d'une solution aqueuse de SO^4Na^2 à 11,89 pour 100 contenant, par conséquent, 24ᵍ,45 *d'eau* par 79ᵍ,180 d'alcool. La solution à 18°,4 donne : $n_D = 1,3652$, $D = 0,8544$. On a

$$x(H^2O) = 24^{gr},66;$$

le sel s'est déposé à l'état anhydre.

Inversement, on pourrait déterminer une valeur approchée du poids moléculaire M, si l'on connaissait n; de même, si l'on connaît le poids P d'une solution et si l'on détermine, comme précédemment, le poids P′ d'eau qu'elle contient, on a le titre $\frac{P-P'}{P}$ de la solution. Mais

il sera absolument nécessaire, si l'on veut quelque certitude dans les résultats, de connaître la quantité d'eau que pourra contenir le solvant.

En résumé, ce procédé de titrage de l'eau, utilisable pour les corps que la chaleur décompose, repose sur ce fait important : *que l'eau de combinaison a le même pouvoir optique que l'eau ordinaire ou de mélange.*

2. Recherche de l'état d'un corps en solution. — On précipite à 33°, 84ᵍ,0 de solution de SO^4Na^2 saturée à cette température et titrant 27,2 pour 100, contenant, par conséquent, 61ᵍ,2 d'eau pour 194ᵍ,6 d'alcool. La constante optique de la solution est 0,000 417. On trouve 60ᵍ,7 H^2O. On en déduit que l'eau de la solution plus celle fournie par les $10H^2O$ unis au sel ont passé dans l'alcool; le sel s'est déposé anhydre. Ce résultat est explicable si l'on admet qu'à 33°, température du maximum de solubilité, le sulfate décahydraté passe à l'état anhydre. Mais, s'il y avait une forte liaison entre l'eau et le sel, celui-ci aurait dû, à la température ordinaire, conserver $10H^2O$ alors que nous l'avons vu se déposer anhydre.

Ce fait, joint à cette observation que toute l'eau de cristallisation d'un sel passe toujours dans l'alcool, est plutôt d'accord avec cette idée que, dans leurs solutions, les sels ne subsistent pas nécessairement avec les molécules d'eau qui font partie de leur molécule cristallisée [Marie et Marquis (**105**)].

3. Reconnaître s'il y a combinaison dans une solution. — *a*. D'après ce que nous avons vu, il y a beaucoup de chances pour qu'il n'y ait pas de combinaisons en solution lorsque la constante optique calculée d'après la composition initiale de la solution pour l'un des corps diffère peu de sa valeur réelle. C'est ainsi que nous pouvons dire qu'il n'y a pas de combinaisons dans les cas suivants :

$SO^4Mg + SO^4H^2$ $t = 18°$.

SO^4Mg (pour 100).	D_1.	n_D.	K.10^6. SO^4Mg.	K.10^6. SO^4H^2.
»	»	»	194	»
5,79	1,3811	1,3926	194	230
4,26	1,3676	1,3908	194	230
0 / SO^4H^2 (41,77 p. 100)	1,3313	1,3858	»	230

$SO^4Mg + HCl$ $t = 18°$.

SO^4Mg (pour 100).	D_1.	n_D.	K.10^6. SO^4Mg.	K.10^6. HCl.
»	»	»	194	»
7,42	1,0858	1,3528	196	393
4,10	1,0537	1,3472	197	390
0 / HCl (3,5 pour 100)	1,0167	1,3408	»	391

$SO^4K^2 + SO^4H^2$.

t.	SO^4K^2.	D_1.	n_D.	K.10^6. SO^4H^2.	K.10^6. SO^4K^2.
22°...	3,20	1,2843	1,3770	235	190
	2,42	1,2794	1,3766	234	191
	0	1,2643	1,3756	234	»
18...	4,00	1,2924	1,3783	234	186
	0	1,2663	1,3763	234	»
	100	»	»	»	189

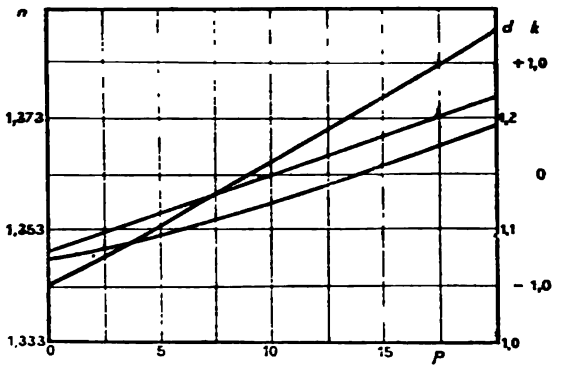
$SO^4Cu + SO^4H^2$ $t = 17°,5$.

Volumes (pour 100). SO^4Cu.	Volumes (pour 100). SO^4H^2.	D_1.	n_D.	K.10^6. SO^4Cu.	K.10^6. SO^4H^2.	$k.10^6$.
100 (15,95 p. 100)	0	1,1782	1,3641	172	»	+1,05
80	20	1,1553	1,3602	181	235	+0,68
60	40	1,1326	1,3561	180	240	+0,35
50	50	1,1213	1,3542	181	240	+0,14
40	60	1,1110	1,3522	176	235	−0,04
20	80	1,0886	1,3485	173	239	−0,40
0	100 (10,47 p. 100)	1,0670	1,3452	»	240	−0,79

Il résulte de ces expériences que les bisulfates ne peuvent se former, à froid, en solution par l'action de l'acide sur le sulfate neutre, ou, s'ils se forment, qu'ils sont chimiquement dissociés, c'est-à-dire à l'état de mélange.

Pour le dernier cas considéré, la détermination du coefficient d'aimantation spécifique k pour les solutions sulfuriques de SO^4Cu par l'appareil de MM. Curie et Chéneveau (39) n'indique pas non plus de composé défini pour égales parties de SO^4Cu et de SO^4H^2 comme paraissait l'indiquer, quoique assez mal, l'électrolyse de la solution de SO^4Cu suivie graduellement par la détermination de l'indice (1). D'ailleurs l'utilisation des méthodes

Fig. 27.



purement chimiques ne mène non plus à aucun résultat et je dois remercier ici mon ami O. Boudouard, qui a fait

(1) On fait nécessairement varier le volume initial, même en prenant de faibles prises d'essai et en ne perdant pas ce liquide soutiré. M. Bordier (20) a d'ailleurs énoncé, sur ce sujet, des résultats évidents : 1° n diminue pendant l'électrolyse; en effet, $\frac{Cu}{2}$ est remplacé par H; 2° la diminution d'indice est d'autant plus grande que l'intensité i du courant est plus grande; en effet, plus i est grand, plus on remplace de cuivre par l'hydrogène. (*Voir* les Tableaux de modules.)

des essais de cristallisations et les analyses des sels déposés, de son précieux concours à cette occasion.

La figure 27 ne présente aucune anomalie.

b. Nous avons vu que les dissolutions successives de $HgCl^2$ dans les solutions aqueuses de HCl ne donnaient pas, pour $HgCl^2$ dissous, un coefficient K invariable; d'après ce que j'ai dit précédemment, il est possible d'attribuer ces variations de K à une action chimique entre HCl et $HgCl^2$.

Pour la mettre en évidence prenons la première série d'expériences qui va jusqu'à la saturation. Si nous admettons la formation du composé $HgCl^2$, 2HCl, nous pourrons dresser le Tableau suivant :

	$HgCl^2$, 2HCl.	$HgCl^2$.	HCl.	H^2O.	$K_1.10^6$ ($HgCl^2$, 2HCl).
1...	24,56	3,06	»	72,38	184
2...	24,80	»	0,08	75,12	191
3...	16,52	»	1,19	82,29	196
4...	9,26	»	2,23	88,51	199
5...	4,39	»	2,88	92,72	196

Ce Tableau montre que, si le composé considéré se forme en solution, il a pour constante optique un nombre voisin de 0,000191. La combinaison est indiquée par ce fait que la somme (0,0674) des pouvoirs réfringents de $HgCl^2$ (0,0386) et 2HCl (0,0288) est différente de la valeur de $HgCl^2$, 2HCl (0,000191 × 342 = 0,0653). Mais, la valeur de $K.10^6$ augmentant avec la dilution jusqu'à une limite très voisine de $K.10^6 = 197$ correspondant au mélange $HgCl^2$ et 2HCl, il y a dissociation chimique. C'est-à-dire que le composé peut exister dans une solution; mais, dans les autres solutions, on peut avoir du chlorhydrate de chlorure, en même temps que du chlorure et de l'acide libres; cette conclusion est conforme à celle des expériences de M. Ditte (46).

Comparaison entre quelques résultats obtenus avec les corps inorganiques et les corps organiques. — Je

n'ai fait aucune expérience sur les corps organiques; mais, d'après les résultats des recherches de MM. Haller (76), Baüer (11), Muller (107), Moureu (106), j'ai pu me rendre compte que la loi de Gladstone indique les mêmes exceptions que la loi de Lorentz. En particulier, pour les corps renfermant des molécules à plusieurs radicaux négatifs, une double liaison sur un carbone uni à un groupe carboxyle ou une liaison acétylénique, le pouvoir réfringent moléculaire observé est toujours plus grand que celui calculé d'après les modules de Brühl (25) et de Conrady (38) (1). Cette différence s'accroît lorsque les corps sont dissous dans certains dissolvants (2).

Si l'on considère les corps de la Chimie minérale, une anomalie du même genre se produit souvent.

Ceci résulte de ce fait que les lois d'additivité ne sont pas rigoureuses et qu'il est impossible d'attribuer des modules aux ions, *a fortiori* aux éléments. Ce sont tantôt les atomes, tantôt les groupements atomiques qui interviennent. Chaque atome ou groupement atomique est sans doute caractérisé par une valeur optique particulière qui peut être différente suivant les corps liés à l'atome ou au groupement et suivant les modes de liaison. Ces groupements d'atomes, analogues aux groupements d'ions dans l'électrolyse, permettent d'ailleurs d'expliquer, comme nous allons voir, l'influence du corps dissous dans le phénomène de la dispersion de la lumière.

---

(1) Mlle Ida F. Homfray (86) a fait rentrer quelques-unes de ces exceptions dans le cas général en admettant la tétravalence de l'oxygène.

(2) Cette augmentation du pouvoir réfringent moléculaire se retrouve en Chimie inorganique. Si des écarts ont été trouvés entre la théorie et l'expérience, par exemple pour les solutions de $HgCl^2$ dans l'acétone, il n'est pas absurde de supposer, en l'absence de toute autre cause, qu'il y a action chimique entre le corps dissous et le solvant. Ne pourrait-il pas en être de même pour des solutions de corps organiques?

CINQUIÈME PARTIE.

ÉTUDE DE LA DISPERSION DES DISSOLUTIONS ET DES CORPS DISSOUS.

CHAPITRE I.

Résultats expérimentaux des mesures de dispersion pour quelques dissolutions salines.

Il importait dans ces recherches d'avoir une assez grande précision. J'ai employé, à cet effet, le réfractomètre de Pulfrich qui, par mesure différentielle de la dispersion, peut donner cette grandeur avec une approximation de deux unités sur la cinquième décimale. Sur chaque solution et pour chaque raie je faisais un certain nombre de déterminations dont je prenais la moyenne. On a vu que la température influe peu sur la dispersion; cependant, pour être certain de la valeur absolue de l'indice, j'ai vérifié quelques résultats avec le spectroréfractomètre de Féry.

Comme l'erreur la plus importante vient de la détermination de la concentration, j'ai opéré surtout avec des corps dont il était facile de faire une dissolution par pesée directe du sel et en prenant une quantité assez considérable de matière (1); cependant, dans quelques cas, j'ai dû employer les procédés analytiques et j'ai fait alors assez de titrages pour répondre de la teneur de la solution avec une assez grande précision.

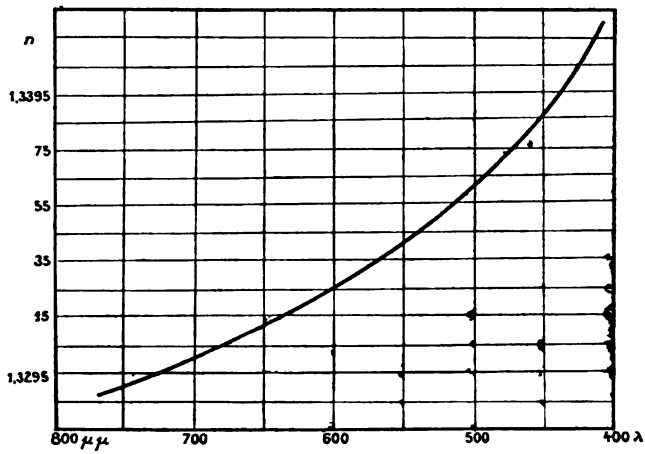
Je pense ainsi que, dans les calculs des constantes optiques, on peut compter au plus sur quatre chiffres exacts; l'erreur porte parfois sur le quatrième chiffre.

(1) Le sel pouvait être anhydre ou cristallisé; il suffisait qu'il se desséchât bien. De la quantité de sel normal bien cristallisé, on déduit la teneur en sel anhydre.

A cause de l'incertitude qui règne sur la valeur de la dispersion de l'eau, j'ai déterminé à nouveau cette grandeur, pour le spectre visible, par la méthode d'autocollimation.

La figure 28 montre la régularité des résultats obtenus :

Fig. 28.



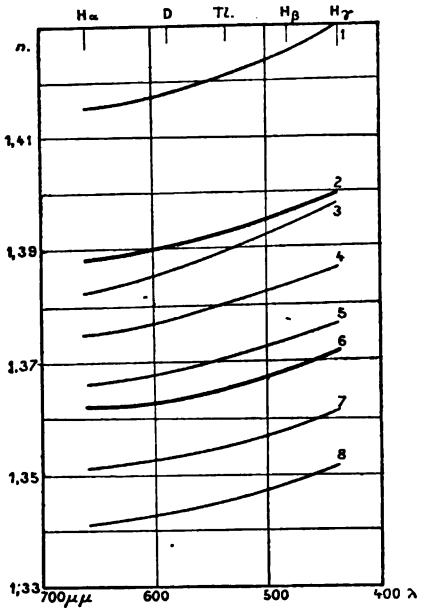
Dispersions de l'eau dans le spectre visible.

t. Réfraction.	Dispersion.	n_D.	D — K_α.	D — C.	D — F.	D — G'.	D — h (H_δ).
°	°						
20,0	20,1	1,3329	0,00414	0,00184	0,00411	0,00737	0,00918
20,1	20,1	1,3329	422	186	413	735	926
20,2	20,4	1,3329	420	182	414	734	928
20,4	20,6	1,3329	416	186	414	733	926
20,1	20,5	1,3329	420	183	414	736	931
20,0	20,5	1,3330	417	183	414	735	924
19,8	20,6	1,3330	415	185	413	737	926
19,6	20,2	1,3330	420	186	412	737	921
20,1	20,5	1,3329	423	186	414	734	924
20,5	20,2	1,3329	418	184	412	732	924
20°,2		1,3329	0,00419	0,00185	0,00413	0,00735	0,00925

J'ai ensuite déterminé la dispersion des solutions suivantes, à diverses températures.

La figure 29 indique, pour quelques corps, la variation de n avec λ.

Fig. 29.



n de la dissolution de $CaCl^2$ (courbe 1), de $SnCl^2$ dans l'alcool (courbe 2), de KI (courbe 3), de $(AzO^3)^2Pb$ (courbe 4), de NaCl (courbe 5), de C^2H^6O (courbe 6), de PO^4Na^3 (courbe 7), de SO^4K^2 (courbe 8).

Corps.	t.	p.	$D_{\frac{t}{4}}$.	n_D.	D — C.	Tl — D.	F — D.	G' — D.
	°							
NaCl.....	18,9	19,91	1,1461	1,3679$_9$	0,00218	0,00231	0,00499	0,00897
»	18,2	20,00	1,1462	1,3679$_0$	217	»	498	897
KCl.....	18,7	23,57	1,1609	1,3659$_4$	214	224	485	888
»	19,1	13,99	1,0907	1,3520$_9$	199	214	453	817
»	19,1	4,97	1,0303	1,3396$_6$	188	199	427	760
$CaCl^2$.....	18,8	33,07	1,3017	1,4184$_2$	260	280	598	1085
»	14,8	19,59	1,1715	1,3830$_9$	224	»	522	935
»	14,9	6,85	1,0560	1,3499$_5$	198	»	444	798

Corps.	t.	p.	$D_{\frac{t}{t}}$	n_D.	D — C.	Tl — D.	F — D.	G′ — D.
	°							
KI.....	18,8	32,06	1,2953	1,3853$_7$	0,00281	»	0,00671	0,0123
Al^2Cl^6.....	18,8	13,86	1,1343	1,3757$_4$	224	»	509	91
»	18,7	14,40	1,1365	1,3767$_1$	224	0,00241	517	92
SO^4Am^2...	15,0	38,35	1,2196	1,3917$_0$	209	»	474	84
$BaCl^2$.....	18,7	19,54	1,1988	1,3657$_1$	209	218	467	85
$SnCl^4$.....	18,6	20,67	1,1351	1,3609$_4$	213	224	489	87
SO^4K^2.....	19,0	8,55	1,0687	1,3432$_2$	188	196	417	74
SO^4Li^2.....	14,8	23,32	1,2112	1,3727$_6$	202	»	446	79
SO^4Zn.....	14,6	22,46	1,2720	1,3777$_0$	216	»	455	81
AzO^3K.....	16,3	21,08	1,1420	1,3536$_4$	204	»	473	84
$(AzO^3)^2Pb$.	16,3	30,10	1,3363	1,3777$_0$	241	»	562	101
AzO^3Am...	9,8	31,33	1,1388	1,3751$_7$	233	»	543	98
AmCl.....	9,8	20,31	1,0605	1,3727$_6$	227	»	512	92
CO^3K^2.....	16,2	34,37	1,3168	1,3859$_4$	218	»	476	85
PO^4Na^3....	18,7	8,73	1,0933	1,3530$_3$	195	203	433	77
K^4FeCy^6...	18,2	13,23	1,0916	1,3609$_9$	220	233	509	93
$K^6Fe^2Cy^{12}$.	14,8	16,88	1,0959	1,3623$_8$	226	»	586	G absorbe
H^2O [1]. ..	18,6	»	0,9985	1,3330$_3$	183	190	411	73
C^2H^6O....	15,2	»	0,7951	1,3639$_0$	176	»	431	77

Corps dissous dans l'eau et l'alcool.

$CaCl^2$.....	15,3	11,97					
H^2O.....	»	2,00	0,8920	1,3886$_2$	0,00201	»	0,00478	0,0086
C^2H^6O.....	»	86,03					
$SnCl^2$.....	11,6	11,76					
H^2O.....	»	19,16	0,9486	1,3909$_2$	204	»	498	90
C^2H^6O.....	»	69,08					

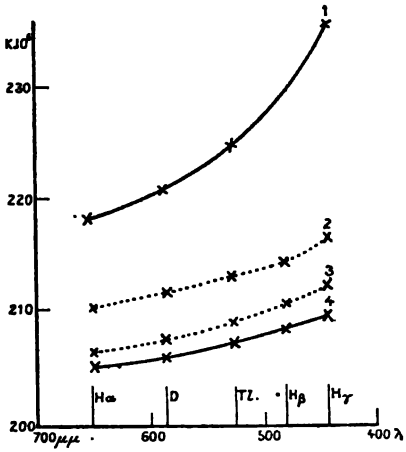
D'après les nombres précédents, on peut calculer les constantes optiques des corps dissous, pour chaque raie. J'ai employé la loi de Gladstone ou celle de Lorentz pour obtenir les constantes K_1 ou K_2 caractéristiques de chaque corps et de chaque raie spectrale. Les variations de ces grandeurs avec la longueur d'onde sont indiquées pour quelques corps, dans la figure 30.

Il y a lieu de signaler la grande variation relative de K

(1) *Voir* page 227 les résultats à d'autres températures.

pour l'iodure de potassium ($\frac{1}{10}$ environ du rouge H_α au violet H_γ) due peut-être à la présence de l'iode dans la molécule.

Fig. 30.



K.10⁶ de KI à l'état dissous (courbe 1), $CaCl^2$ (courbe 2), NaCl (courbe 3), H^2O (courbe 4).

Dans le Tableau suivant, on peut d'ailleurs comparer les variations relatives de dispersion du rouge au violet, $\frac{H_\gamma - H_\alpha}{H_\alpha}$, pour quelques sels ayant : 1° même métal; 2° même radical acide. L'influence des corps à poids atomiques élevés est manifeste :

	K.10³ (Gladstone).			Variation relative
Corps.	H_α.	H_γ.	$H_\gamma - H_\alpha$.	pour 100.
KCl.....	0,2544	0,2647	0,0103	4,0
KCl solide....	0,2496	0,2588	0,0092	3,7
KI.....	0,2183	0,2352	0,0169	7,7
AzO^3K.....	0,2180	0,2276	0,0096	4,4
$AzO^3\frac{Pb}{2}$....	0,1622	0,1724	0,0102	6,3

Corps.	K.10³ (Lorentz). H_α.	H_γ.	$H_\gamma - H_\alpha$.	Variation relative pour 100.
KCl.....	0,1497	0,1552	0,0055	3,7
KI.....	0,1267	0,1355	0,0088	7,0
AzO^3K.....	0,1291	0,1347	0,0056	4,3
$AzO^3\frac{Pb}{2}$....	0,0932	0,0983	0,0051	5,5

Ces résultats acquis, je vais montrer que, dans les idées les plus récentes sur la constitution de la matière, la constante optique paraît prendre une certaine importance. Comme j'ai été amené à modifier les formules de dispersion, j'ai cru utile de les établir à nouveau d'après une méthode qui m'a été indiquée par M. Langevin.

CHAPITRE II.

Relations entre l'indice d'un corps et la longueur d'onde. Formules de dispersion.

1. Formules d'Helmholtz et de Ketteler établies dans la théorie des électrons. — Imaginons que l'atome d'un corps est constitué par un ou plusieurs centres chargés positivement, dont l'ordre de grandeur est celui de l'atome, autour desquels peuvent graviter des électrons ou corpuscules négatifs dont la masse est le $\frac{1}{1000}$ de l'atome d'hydrogène (1).

On peut supposer que la lumière se propage dans ce corps *transparent, à dispersion normale,* en mettant en vibration ces centres ou ces électrons que je désignerai sous le nom général de *particules,* et alors la vitesse de propagation de la lumière, donc l'indice de réfraction, dépendront de cette action sur les particules.

(1) Le mot de corpuscule ou ion est employé de préférence quand on considère la matière et la charge; le terme électron, quand on considère la charge seule sans son support matériel.

On doit d'ailleurs admettre, ainsi que nous le verrons, que les *vibrations propres dans l'ultra-violet* sont produites par des *électrons négatifs* tandis que les *vibrations propres dans l'infra-rouge* sont produites par *la masse pondérable, chargée positivement, des atomes ou de la molécule.*

I. Supposons donc qu'à l'état de repos, les particules de charge e, de même espèce, soient écartées de leur position d'équilibre par l'action périodique de la lumière et qu'elles soient attirées vers cette position par une force proportionnelle au déplacement x; pour chaque particule de masse m, l'équation du mouvement sera

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + kx = Xe. \tag{1}$$

D'une façon générale, le champ lumineux X n'est pas égal au champ électrique h, mais à ce champ augmenté d'une quantité proportionnelle à la polarisation diélectrique P.

On entend par polarisation diélectrique la somme des moments électriques totaux pour l'unité de volume, ex, dus à un déplacement x d'une charge e (1). Pour N particules identiques par unité de volume

$$P = Nex. \tag{2}$$

On supposera donc que

$$X = h + \alpha P = h + \alpha Nex. \tag{3}$$

D'autre part, l'action de la lumière est périodique et

$$X = X_0 \sin \omega t, \tag{4}$$

(1) Il n'y a dans chaque molécule qu'une particule chargée qui puisse être déplacée de sa position d'équilibre P. Si cette particule a la charge e, les autres ont donc la même action qu'une charge $-e$ au point P. Si la particule mobile vient donc en P', on a un système de deux charges $+e$ en P' et $-e$ en P, c'est-à-dire un couple électrique dont le moment est $e \times PP'$ [Lorentz (**103**)].

$\omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi V}{\lambda}$, T, période; λ, longueur d'onde; V, vitesse de la lumière.

On conçoit alors que les particules, quelle que soit leur période propre d'oscillation, puissent vibrer synchroniquement avec l'ébranlement, c'est-à-dire que, la résonance établie, le déplacement x sera périodique également pour ces particules

$$x = x_0 \sin \omega t. \tag{5}$$

La fréquence des vibrations étant identique, puisqu'il y a résonance.

La polarisation P sera donc une fonction sinusoïdale du temps [formule (10)].

Alors

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2 x_0 \sin \omega t, \tag{6}$$

et (1) devient, d'après (4), (5) et (6),

$$(k - m\omega^2)x_0 = X_0 e.$$

Soit ω_0 la pulsation des oscillations propres des particules (1)

$$x_0 = \frac{X_0 e}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}. \tag{7}$$

On a donc, d'après les équations (2), (3) et (7),

$$P_0 = \frac{N e^2 X_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2)},$$

$$X_0 = h_0 + \alpha P_0 = h_0 + \alpha \frac{N e^2 X_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2)},$$

$$h_0 = X_0 \left[1 - \frac{\alpha N e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \right], \tag{8}$$

pour ces particules de l'espèce o, dont la pulsation est ω_0.

(1) Si le mouvement d'ébranlement cesse, on a en effet

$$k - m\omega_0^2 = 0.$$

Appliquons les équations générales entre les vecteurs champ électrique h et champ magnétique H. Supposons le cas d'ondes planes, de vibrations rectilignes et de variations sinusoïdales de ces vecteurs, on aura alors

$$(9)\qquad \begin{cases} \text{rot. } h\ (^1) = \mu \dfrac{\partial H}{\partial t}, & \mu \text{ perméabilité magnétique,} \\ -\text{rot. } H = \dfrac{\partial h}{\partial t} + 4\pi \dfrac{\partial P}{\partial t}; \end{cases}$$

P, h sont, par exemple, dans une direction parallèle à l'axe des x, H sera alors dans une direction rectangulaire y. On a de plus

$$(10)\qquad \begin{cases} P = P_0 \sin\omega\left(t - \dfrac{z}{V}\right), \\ h = h_0 \sin\omega\left(t - \dfrac{z}{V}\right), \\ H = H_0 \sin\omega\left(t - \dfrac{z}{V}\right); \end{cases}$$

V étant la vitesse de propagation dans le milieu considéré.

Les équations (9) donnent alors, en tenant compte des relations (10),

$$(11)\qquad \frac{\partial h}{\partial z} = \mu \frac{\partial H}{\partial t} \qquad \text{ou} \qquad h_0 = \mu V H_0,$$

$$(12)\qquad \frac{\partial H}{\partial z} = \frac{\partial h}{\partial t} + 4\pi \frac{\partial P}{\partial t} \qquad \text{ou} \qquad H_0 = V(h_0 + 4\pi P_0).$$

---

(1) *rot. h* signifie *rotation de h* et caractérise un vecteur dont les composantes sont : $\frac{\partial h_z}{\partial y} - \frac{\partial h_y}{\partial z}$, $\frac{\partial h_x}{\partial z} - \frac{\partial h_z}{\partial x}$, $\frac{\partial h_y}{\partial x} - \frac{\partial h_x}{\partial y}$, h_x, h_y, h_z, étant les composantes du vecteur h : $\overline{h} = \overline{h_x} + \overline{h_y} + \overline{h_z}$. Dans le cas où h est dirigé suivant l'axe des x, on a les composantes h_z, $h_y = 0$. D'autre part la seule composante $h_x = h$ ne dépend que de z et $\frac{\partial h_x}{\partial y} = 0$. On a donc

$$\text{rot. } h = \frac{\partial h}{\partial z},$$

on verrait de même que $-\text{rot. } H = -\frac{\partial H}{\partial z}$.

De (11) et (12), on tire

$$h_0 = \mu V^2 (h_0 + 4\pi P_0),$$

$$\mu V^2 \left(1 + 4\pi \frac{P_0}{h_0}\right) = 1. \tag{13}$$

Posons

$$\frac{P_0}{h_0} = k, \tag{14}$$

k est la susceptibilité diélectrique du milieu, quantité constante pour une même radiation, mais variable avec la longueur d'onde.

Rappelons-nous maintenant que la perméabilité magnétique

$$\mu = \frac{1}{V_0^2} \tag{15}$$

dans le système d'unités électrostatiques, V_0 étant la vitesse de la lumière dans le vide. Comme les corps envisagés n'ont pas de propriétés magnétiques sensibles, le milieu optique peut être assimilé *au vide*, au point de vue magnétique. D'après (13), (14), (15), on aura alors

$$\frac{V_0^2}{V^2} = n^2 = 1 + 4\pi k; \tag{16}$$

d'où

$$\frac{n^2 - 1}{4\pi} = \frac{P_0}{h_0} = \frac{Ne^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} : 1 - \frac{\alpha N e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}. \tag{17}$$

Si l'on pose

$$\alpha = 4\pi\beta, \tag{18}$$

on a

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi N e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} [1 + \beta(n^2 - 1)]. \tag{19}$$

Remarque. — Dans le cas de cavités sphériques,

$\beta = \frac{1}{3}$ (1), la formule précédente devient (pour l'unité de volume)

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4}{3}\frac{\pi N e^2}{m(\omega_0^2-\omega^2)}.$$

Pour l'unité de masse, d étant la densité, le volume est $\frac{1}{d}$ et

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d} = \text{const.}$$

C'est-à-dire qu'on a *la loi de Lorentz*.

II. S'il y a plusieurs espèces de particules ou d'électrons, nous aurons, d'après (3) et (18),

$$X_1 = h + 4\pi(\beta_{11}P_1 + \beta_{12}P_2 + \ldots), \tag{20}$$

$$X_2 = h + 4\pi(\beta_{21}P_1 + \beta_{22}P_2 + \ldots); \tag{21}$$

β_{11}, β_{22}, ... représentant les coefficients correspondant aux actions des particules d'espèce 1, d'espèce 2 sur elles-mêmes; β_{12}, β_{21} représentant les coefficients correspondant aux actions des particules d'espèce 1 sur celles d'espèce 2 et réciproquement. Or, d'après (2),

$$P_1 = N e x_1 = \frac{N e^2}{m(\omega_1^2-\omega^2)} X_1 = \frac{\gamma_1 X_1}{4\pi},$$

en posant d'une manière générale

$$\gamma = \frac{4\pi N e^2}{m(\omega_0^2-\omega^2)} = \frac{N e^2}{\pi m\left(\frac{1}{\lambda_0^2}-\frac{1}{\lambda^2}\right)}, \tag{22}$$

remplaçant ω par $\frac{2\pi V}{\lambda}$ et évaluant e en unités électromagnétiques, ce qui enlève le facteur V.

---

(1) Pour une sphère de rayon ε, la force est $P : \varepsilon^2$. Le volume V de la sphère est $\frac{4}{3}\pi\varepsilon^3$: si ce volume est égal à 1, $\varepsilon^3 = \frac{3}{4\pi}$. Donc la force est $\alpha P = \frac{4}{3}\pi P$, c'est-à-dire que $\alpha = \frac{4}{3}\pi$. Comme $\alpha = 4\pi\beta$, $\beta = \frac{1}{3}$.

Les équations (20) et (21) deviennent alors

$$X_1 = h + (\rho_{11}\gamma_1 X_1 + \rho_{12}\gamma_2 X_2 + \dots),$$
$$X_2 = h + (\rho_{21}\gamma_1 X_1 + \rho_{22}\gamma_2 X_2 + \dots);$$

ou encore

$$X_1(1 - \rho_{11}\gamma_1) - \gamma_2\rho_{12}X_2 \quad + \dots = h,$$
$$-X_1\rho_{21}\gamma_1 + (1 - \rho_{22}\gamma_2)X_2 + \dots = h,$$

ou enfin, divisant par h et multipliant et divisant par les γ correspondants,

$$\left(\frac{1}{\gamma_1} - \rho_{11}\right)\frac{\gamma_1 X_1}{h} - \rho_{12}\frac{\gamma_2 X_2}{h} \quad = 1, \tag{23}$$

$$-\rho_{21}\frac{\gamma_1 X_1}{h} + \left(\frac{1}{\gamma_2} - \rho_{22}\right)\frac{\gamma_2 X_2}{h} = 1. \tag{24}$$

Or, pour plusieurs espèces de particules ou d'électrons, la formule (17) se généralise et l'on a

$$n^2 - 1 = 4\pi\sum\frac{P}{h} = \sum\frac{\gamma X}{h},$$

ou en posant $z = \frac{\gamma X}{h}$;

$$n^2 - 1 = \sum z; \tag{25}$$

(23) et (24) deviennent alors

$$\left(\frac{1}{\gamma_1} - \rho_{11}\right)z_1 - \rho_{12}z_2 \quad - \dots = 1, \tag{26}$$

$$-\rho_{21}z_1 - \left(\frac{1}{\gamma_2} - \rho_{22}\right)z_2 - \dots = 1. \tag{27}$$

Supposons qu'il n'y ait que deux espèces de particules ou d'électrons en présence,

$$\begin{cases} \left(\frac{1}{\gamma_1} - \rho_{11}\right)z_1 - \rho_{12}z_2 \quad = 1, \\ -\rho_{21}z_1 - \left(\frac{1}{\gamma_2} - \rho_{22}\right)z_2 = 1. \end{cases} \tag{28}$$

La résolution de ce système d'équations donne

$$(29)\qquad \begin{cases} z_1 = \frac{1}{\Delta}\left(\frac{1}{\gamma_2} - \beta_{22} + \beta_{12}\right), \\ z_2 = \frac{1}{\Delta}\left(\frac{1}{\gamma_1} - \beta_{11} + \beta_{21}\right), \\ \Delta = \left(\frac{1}{\gamma_1} - \beta_{11}\right)\left(\frac{1}{\gamma_2} - \beta_{22}\right) - \beta_{12}\beta_{21}. \end{cases}$$

D'après (25),

$$n^2 - 1 = z_1 + z_2 = \frac{1}{\Delta}\left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2} + \beta_{11} - \beta_{22} + \beta_{12} + \beta_{21}\right).$$

1° Supposons que les coefficients β_{12}, β_{21} sont égaux, c'est-à-dire que les actions réciproques des électrons d'une espèce sur les électrons d'une autre espèce sont égales. Dans le cas de cavités sphériques, on aura alors

$$\sum\gamma = \frac{n^2-1}{n^2+2} = \sum\frac{n_i^2-1}{n_i^2+2},$$

n est, par exemple, l'indice d'une dissolution ou d'un mélange de densité D; n_i et d_i sont, d'une manière générale, l'indice et la densité d'un corps dissous constituant. Si la masse totale de la dissolution est $P = \sum p_i$, comme $D = \sum d_i$, on a

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{P}{D} = \sum\frac{n_i^2-1}{n_i^2+2}\frac{p_i}{d_i}.$$

C'est l'expression de *la loi des mélanges*.

2° Supposons que les coefficients β_{12}, β_{21} soient nuls, c'est-à-dire que nous ne considérons que l'action des électrons de même espèce l'un sur l'autre

$$z_1 = \frac{\gamma_1}{1-\beta_{11}\gamma_1}, \qquad z_2 = \frac{\gamma_2}{1-\beta_{22}\gamma_2},$$

$$(30)\qquad n^2 - 1 = \sum z = \sum\frac{\gamma}{1-\beta\gamma}.$$

Or, en remplaçant γ par sa valeur tirée de la formule (22) et en posant

$$\lambda_0^2 = \lambda_1^2 : \left(1 + \frac{\beta N e^2 \lambda_1^2}{\pi m}\right), \tag{31}$$

on arrive à

$$n^2 - 1 = \sum \frac{N e^2 \lambda^2 \lambda_1^2}{\pi m (\lambda^2 - \lambda_1^2)}. \tag{32}$$

Cette formule (32) est analogue à celle de Drude (53),

$$n^2 = 1 + \sum \frac{N e^2 \lambda^2 \lambda_0^2}{\pi m (\lambda^2 - \lambda_0^2)}, \tag{33}$$

la différence venant de la relation (31).

Nous pourrons donc raisonner sur l'une ou l'autre pour ce qui suit.

On peut écrire, par exemple, la formule (33)

$$n^2 = 1 + \sum \frac{N e^2 \lambda_0^2}{\pi m} : 1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}. \tag{34}$$

Et en posant

$$\frac{e^2 \lambda_0^2}{\pi m} = \theta,$$

$$n^2 = 1 + \sum \frac{N\theta}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}. \tag{35}$$

D'où, en remarquant que

$$\frac{1}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}} = 1 + \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2},$$

on peut remplacer respectivement (34) et (35) par

$$n^2 = 1 + \sum \frac{N e^2 \lambda_0^2}{\pi m} + \sum \frac{N e^2 \lambda_0^4}{\pi m (\lambda^2 - \lambda_0^2)}, \tag{36}$$

$$n^2 = 1 + \sum N\theta + \sum \frac{N\theta \lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}. \tag{37}$$

On peut mettre ce résultat sous une autre forme si l'on

pose

$$b^2 = 1 + \sum N\theta = 1 + \sum \frac{N e^2 \lambda_0^2}{\pi m},$$

$$M = N\theta\lambda_0^2 = \frac{N e^2}{\pi m}\lambda_0^4, \tag{38}$$

$$\sum \frac{N\theta\lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} = \sum \frac{N e^2 \lambda_0^4}{\pi m(\lambda^2 - \lambda_0^2)} = \sum \frac{M}{\lambda^2 - \lambda_0^2};$$

on a alors

$$n^2 = b^2 + \sum \frac{M}{\lambda^2 - \lambda_0^2}. \tag{39}$$

Il y aura autant de termes dans la somme qu'il y aura d'espèces de particules mises en jeu. Sous cette forme, on reconnaît la formule d'Helmholtz (79) (1).

Lorsqu'il n'y a qu'une seule bande d'absorption dans l'infra-rouge, de longueur d'onde λ_r, et une dans l'ultra-violet, de longueur d'onde λ_v, la formule prend la forme

$$n^2 = b^2 + \frac{M_r}{\lambda^2 - \lambda_r^2} + \frac{M_v}{\lambda^2 - \lambda_v^2}. \tag{40}$$

Ketteler (90) a mis la relation (40) sous une autre forme en remplaçant le deuxième terme par son développement en série et en l'arrêtant au terme en λ^4; on a, en effet, en supposant $\lambda < \lambda_r$,

$$\frac{M_r}{\lambda^2 - \lambda_r^2} = -\frac{M_r}{\lambda_r^2}\left(1 + \frac{\lambda^2}{\lambda_r^2} + \frac{\lambda^4}{\lambda_r^4} + \dots\right),$$

$$n^2 = b^2 + \frac{M_v}{\lambda^2 - \lambda_v^2} - \frac{M_r}{\lambda_r^2} - \frac{M_r}{\lambda_r^4}\lambda^2.$$

Si

$$a^2 = b^2 - \frac{M_r}{\lambda_r^2} = 1 + N_0\theta_0 + N_v\theta_v \quad (2),$$

$$k = \frac{M_r}{\lambda_r^4} = \frac{N_r\theta_r}{\lambda_r^2}; \tag{41}$$

---

(1) Pour l'étude des formules de dispersion, *voir* Carvallo (28).

(2) On pose

$$b^2 - 1 - \frac{M_r}{\lambda_r^2} - \frac{M_v}{\lambda_v^2} = N_0\theta_0 \quad \text{et} \quad N_v\theta_v = \frac{M_v}{\lambda_v^2}.$$

on a

$$n^2 = -k\lambda^2 + a^2 + \frac{M_\nu}{\lambda^2 - \lambda_\nu^2}. \tag{42}$$

2. Calcul du coefficient k de la formule de Ketteler. — On voit que l'influence des vibrations propres dans l'infra-rouge sur l'indice de réfraction est égale à $-k\lambda^2$; on peut calculer approximativement la valeur du coefficient k par la méthode de Drude (52).

D'après les relations (38) et (41), on a

$$M_r = \frac{N_r e_r^2 \lambda_r^4}{\pi m},$$

$$k = \frac{M_r}{\lambda_r^4} = \frac{1}{\pi}\frac{e_r^2 N_r}{m}. \tag{43}$$

Drude suppose que chaque molécule, de poids moléculaire P, présente dans la substance, contient un nombre entier p_r de particules chargées positivement d'une quantité d'électricité e. Le nombre total de particules

$N_r = p_r \times$ nombre de molécules par unité de volume.

Si d est la densité de la substance et H la masse de l'atome d'hydrogène,

$$N_r = p_r \frac{d}{PH}. \tag{44}$$

La masse de la particule, quand on suppose que $p_r = 1$, c'est-à-dire quand on suppose que c'est toute la molécule qui agit comme particule, est

$$m = HP \tag{45}$$

et

$$N_r = \frac{d}{PH}. \tag{46}$$

D'autre part, si la molécule contient ν particules (qui

ne sont autres ici que les atomes de la molécule) agissant chacune pour son compte,

$$e_r = \nu e. \tag{47}$$

De (43), (45), (46) et (47) on tire

$$k = \frac{\frac{1}{\pi}\left(\frac{e}{\mathrm{H}}\right)^2 d}{\left(\frac{\mathrm{P}}{\nu}\right)^2}.$$

Si e est la charge atomique, $\frac{\mathrm{H}}{e}$ est le rapport de la masse d'hydrogène dégagée à la quantité d'électricité débitée dans l'électrolyse

$$\frac{\mathrm{H}}{e} = \frac{1}{9654} \qquad \text{en unités électromagnétiques.}$$

Donc

$$k = \frac{0{,}296.10^8.d}{\left(\frac{\mathrm{P}}{\nu}\right)^2}. \tag{48}$$

Ainsi, pour expliquer les vibrations propres dans l'infrarouge, on peut admettre que c'est la molécule chargée positivement qui intervient; son influence sur la réfraction est $-k\lambda^2$.

3. Calcul du rapport $\frac{e}{m}$ de la charge électrique e de l'électron a sa masse mécanique m. — Pour les vibrations propres ultra-violettes, nous avons, d'après (38),

$$\frac{\mathrm{M}_\nu}{\lambda_\nu^2} = \frac{\mathrm{N}_\nu \Theta_\nu}{\lambda_\nu^2} = \frac{\mathrm{N}_\nu e^2}{\pi m}.$$

Comme précédemment, si nous avons dans la molécule un nombre entier p_ν d'électrons chargés négativement,

$$\mathrm{N}_\nu = p_\nu \frac{d}{\mathrm{PH}}.$$

De sorte que

$$\frac{M_\nu}{\lambda_\nu^4} = \frac{1}{\pi}\frac{p_\nu . d}{PH}\frac{e^2}{m}$$

et

$$\frac{e}{m} = \pi\left(\frac{H}{e}\right)\frac{P}{p_\nu . d}\frac{M_\nu}{\lambda_\nu^4}.$$

Comme $\frac{H}{e} = \frac{1}{9651}$,

$$\frac{e}{m} = \frac{3{,}26.10^{-4}}{p_\nu}\frac{P}{d}\frac{M_\nu}{\lambda_\nu^4}. \qquad (49)$$

Connaissant la formule de dispersion de la substance qui n'a qu'une période propre dans l'ultra-violet et en admettant que p_ν est de l'ordre de grandeur de la valence, Drude a trouvé pour $\frac{e}{m}$, d'après les expériences de Ketteler (**91**), Rubens (**115-116**), Paschen (**109**), des nombres variant entre $1{,}5.10^7$ (nombre tiré de la dispersion de l'hydrogène) et $1{,}86.10^7$ [nombre trouvé par Kauffmann (**103**), Simon (**126**) et Seitz (**52**) avec les rayons cathodiques; Siertsema (**52**) au moyen de la dispersion rotatoire magnétique a trouvé $1{,}16.10^7$].

Il est donc logique d'admettre que les vibrations propres dans l'ultra-violet sont dues aux électrons. Si l'on adopte inversement pour $\frac{e}{m}$ la valeur $1{,}50.10^7$ ou $1{,}86.10^7$, on trouve une limite inférieure de p_ν. La valeur de cette limite est une propriété additive des atomes ou groupes d'atomes qui forment la molécule; elle dépend de la structure chimique et est diminuée par la présence de liaisons doubles. Elle est à peu près égale au nombre de valences de la molécule, c'est-à-dire à la somme des valences des atomes ou groupes d'atomes. La valence prend alors une signification particulière qui s'accorde avec les idées développées par Abegg (**2**).

CHAPITRE III.

Relation entre l'indice du corps dissous ou sa constante optique et la longueur d'onde.

1. Formule de dispersion pour un corps dissous. — Comme on le verra plus loin, je n'ai pas eu de bons résultats en appliquant directement la formule d'Helmholtz ou celle de Ketteler au cas d'un corps dissous.

J'ai alors pensé, en opérant par analogie d'après les données expérimentales, que l'on pourrait remplacer avec avantage dans ces formules de dispersion la valeur de (n^2-1) par le terme de Lorentz $\frac{n^2-1}{n^2+2}$.

La théorie a légitimé ce procédé empirique en montrant qu'on peut établir une nouvelle formule où entre, en effet, la constante optique du corps dissous.

Dans le cas de corps où les molécules sont supposées disposées dans des cavités sphériques, l'équation (19) mène, en effet, à cette conclusion, comme $\beta = \frac{1}{3}$ (p. 355),

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{1}{3}\sum \frac{N e^2 \lambda_0^2}{\pi m\left(1-\frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)} = \sum \frac{N\theta}{1-\frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}.$$

Posant

$$(50)\qquad \begin{cases} b^2 = 3\sum \frac{N e^2 \lambda_0^2}{\pi m}, \qquad \theta = \frac{e^2\lambda_0^2}{3\pi m}, \\ M = 3N\theta\lambda^2 = \frac{3N e^2 \lambda_0^4}{\pi m}, \end{cases}$$

on a

$$(51)\qquad \frac{n^2-1}{n^2+2} = b^2 + \sum \frac{M}{\lambda^2-\lambda_0^2}.$$

Je montrerai d'ailleurs, dans quelques cas, la validité de cette méthode, lorsqu'on s'adresse aux corps solides ou liquides.

D'une manière plus générale, nous pourrons considérer, avec Drude, qu'il peut y avoir plusieurs périodes propres dans l'ultra-violet (1).

Si l'on retranche du terme qui caractérise l'influence d'un corps sur la lumière, le terme représentant l'action de l'infra-rouge qui est, comme nous l'avons vu, $-k\lambda^2$, il restera la part due aux vibrations propres ultra-violettes; on aura donc

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}+k\lambda^2=\sum\frac{N_\nu\theta_\nu}{1-\frac{\lambda_\nu^2}{\lambda^2}}, \tag{52}$$

formule dans laquelle k aura la valeur (48)

$$k=\frac{0,296.10^8.d}{\left(\frac{P}{\nu}\right)^2},$$

que l'on a déjà calculée.

Appelons n_s l'indice de réfraction du corps dissous à dispersion normale. Les formules précédentes seront vraies en remplaçant la densité d par la densité d_s ($d_s=pD$, p pour 100 en poids; D, densité de la solution) du corps dans la dissolution. On aura donc

$$\frac{n_s^2-1}{n_s^2+2}+k\lambda^2=\sum\frac{N_\nu\theta_\nu}{1-\frac{\lambda_\nu^2}{\lambda^2}}, \qquad k=\frac{0,296.10^8.d_s}{\left(\frac{P}{\nu}\right)^2}. \tag{53}$$

Donc, en général,

$$\frac{n_s^2-1}{n_s^2+2}+\frac{0,296.10^8 d_s\lambda^2}{\left(\frac{P}{\nu}\right)^2}=\sum\frac{N_\nu\theta_\nu}{1-\frac{\lambda_\nu^2}{\lambda^2}} \tag{54}$$

ou, en divisant par d_s,

$$\frac{n_s^2-1}{(n_s^2+2)d_s}+\frac{0,296.10^8\lambda^2}{\left(\frac{P}{\nu}\right)^2}=\frac{1}{d_s}\sum\frac{N_\nu\theta_\nu}{1-\frac{\lambda_\nu^2}{\lambda^2}}. \tag{55}$$

(1) Pour le quartz, par exemple, Rubens a montré qu'il fallait considérer au moins deux bandes d'absorption.

Le premier terme représente, dans l'équation (55), la constante optique du corps dissous K multipliée par 1000. On aura donc

$$(56) \qquad K.10^3 + \frac{0,296.10^8\lambda^2}{\left(\frac{P}{\rho}\right)^2} = \frac{1}{d_s}\sum \frac{N_\nu \theta_\nu}{1-\frac{\lambda_\nu^2}{\lambda^2}} \quad (1).$$

Je montrerai d'ailleurs que, puisqu'on ne peut compter pour la constante optique que sur quatre décimales exactes au plus, $k\lambda^2$ est presque toujours négligeable dans les expériences que j'ai faites (2). Alors

$$(57) \qquad \begin{cases} \dfrac{n^2-1}{n^2+2} = \displaystyle\sum \frac{N_\nu \theta_\nu}{1-\frac{\lambda_\nu^2}{\lambda^2}}, \\ K.10^3 = \dfrac{1}{d_s}\displaystyle\sum \frac{N_\nu \theta_\nu}{1-\frac{\lambda_\nu^2}{\lambda^2}}. \end{cases}$$

Ce sont les formules (56) et (57) que nous allons utiliser (3).

---

(1) Il serait facile de montrer que la relation (56) peut, comme l'équation (55), se mettre sous la forme

$$K.10^3 = b^2 + \sum \frac{M_\nu}{\lambda^2 - \lambda_\nu^2}.$$

(2) Par exemple, on a pour NaCl dissous :

$$\text{Raie G'}..... \quad x_1 = \frac{1}{\lambda_1^2} = 5,309.10^8$$

$$k\lambda_G^2 = \frac{k}{x_1} = \frac{0,296.10^8}{\left(\frac{58,5}{2}\right)^2.5,309.10^8} = 0,6.10^{-1}.$$

(3) Ces formules sont tout à fait générales. On peut, par exemple, comme je le ferai plus loin, prendre pour valeur de K la constante tirée de la loi de Newton $\frac{n_s^2-1}{d_s}$ ou celle tirée de la loi de Gladstone $\frac{n_s-1}{d_s}$.

2. Calcul du nombre d'électrons produisant, pour le corps dissous, les périodes propres dans l'ultra-violet (1). — De la formule (53)

$$\frac{n_s^2-1}{n_s^2+2}+k\lambda^2=\sum\frac{N_\nu\theta_\nu}{1-\frac{\lambda_\nu^2}{\lambda^2}},$$

on peut tirer, en introduisant la *réfraction réduite* r et la variable $x=\frac{1}{\lambda^2}$,

$$r=\frac{n_s^2-1}{n_s^2+2}+\frac{k}{x}=\frac{N_1\theta_1}{1-\frac{\lambda_1^2}{\lambda^2}}+\frac{N_2\theta_2}{1-\frac{\lambda_2^2}{\lambda^2}}+\dots$$
$$=\frac{N_1\theta_1}{1-\lambda_1^2x}+\frac{N_2\theta_2}{1-\lambda_2^2x}+\dots,$$

λ_1, λ_2, ... étant les longueurs d'onde des bandes d'absorption dans l'ultra-violet, λ la longueur d'onde violette ou ultra-violette pour laquelle on a déterminé l'indice.

Pour deux expériences faites avec des longueurs d'onde dont les inverses des carrés sont x_1 et x_2, on a

$$(58)\qquad \begin{cases} r_1=\dfrac{N_1\theta_1}{1-\lambda_1^2x_1}+\dfrac{N_2\theta_2}{1-\lambda_2^2x_1}+\dots, \\ r_2=\dfrac{N_1\theta_1}{1-\lambda_1^2x_2}+\dfrac{N_2\theta_2}{1-\lambda_2^2x_2}+\dots. \end{cases}$$

Formons la quantité

$$(59)\qquad d_{1.2}=\frac{r_1-r_2}{x_1-x_2}$$
$$=\frac{N_1\theta_1\lambda_1^2}{(1-\lambda_1^2x_1)(1-\lambda_1^2x_2)}+\frac{N_2\theta_2\lambda_2^2}{(1-\lambda_2^2x_1)(1-\lambda_2^2x_2)}+\dots$$

S'il n'y a qu'une sorte d'électrons qui influe sur la

(1) Cette méthode est semblable à celle de Drude pour la formule en n^2.

réfraction

$$N_2 = N_3 = \ldots = 0 \quad (^1).$$

S'il y a plusieurs espèces d'électrons, posons

$$(60)\quad \begin{cases} \dfrac{N_2\theta_2}{N_1\theta_1} = \alpha, \quad \dfrac{N_3\theta_3}{N_1\theta_1} = \alpha', \quad \ldots, \\ \dfrac{\lambda_2^2}{\lambda_1^2} = \beta, \quad \dfrac{\lambda_3^2}{\lambda_1^2} = \beta', \quad \ldots, \\ \dfrac{1-\lambda_1^2 x_1}{1-\lambda_2^2 x_1} = \gamma_1, \quad \ldots, \quad \dfrac{1-\lambda_1^2 x_1}{1-\lambda_3^2 x_1} = \gamma_1', \quad \ldots, \\ \dfrac{1-\lambda_1^2 x_2}{1-\lambda_2^2 x_2} = \gamma_2, \quad \ldots, \quad \dfrac{1-\lambda_1^2 x_2}{1-\lambda_3^2 x_2} = \gamma_2', \quad \ldots, \end{cases}$$

λ_1 étant la plus grande longueur d'onde propre dans l'ultra-violet, β, β', γ, γ' étant < 1.

De (58) et (59), on déduit, en utilisant les égalités (60),

$$(61)\quad \begin{cases} \dfrac{N_1\theta_1}{\lambda_1^2} = \dfrac{r_1 r_2}{d_{1,2}} \dfrac{1+\alpha\beta\gamma_1\gamma_2+\alpha'\beta'\gamma_1'\gamma_2'+\ldots}{(1+\alpha\gamma_1+\alpha'\gamma_1'+\ldots)(1+\alpha\gamma_2+\alpha'\gamma_2'+\ldots)}, \\ \dfrac{N_2\theta_2}{\lambda_2^2} = \dfrac{r_1 r_2}{d_{1,2}} \dfrac{1+\alpha\beta\gamma_1\gamma_2+\alpha'\beta'\gamma_1'\gamma_2'+\ldots}{(1+\alpha\gamma_1+\alpha'\gamma_1'+\ldots)(1+\alpha\gamma_2+\alpha'\gamma_2'+\ldots)} \dfrac{\alpha}{\beta}. \end{cases}$$

Nous allons démontrer que

$$\sum \frac{N\theta}{\lambda_p^2} > \frac{r_1 r_2}{d_{1,2}}.$$

Supposons qu'il n'y ait que deux périodes propres :

$$\alpha = \alpha' = \ldots, \qquad \beta' = \ldots = \gamma_1' = \gamma_2' = \ldots = 0.$$

D'après (61)

$$(62)\quad \frac{N_1\theta_1}{\lambda_1^2} + \frac{N_2\theta_2}{\lambda_2^2} = \frac{r_1 r_2}{d_{1,2}} \frac{1+\alpha\left(\beta\gamma_1\gamma_2 + \dfrac{1}{\beta}\right)+\alpha^2\gamma_1\gamma_2}{1+\alpha(\gamma_1+\gamma_2)+\alpha^2\gamma_1\gamma_2}.$$

---

(1) C'est-à-dire que

$$\frac{d_{1,2}}{r_1 r_2} = \frac{d_{2,3}}{r_2 r_3} = \ldots = \frac{\lambda_1^2}{N_1\theta_1} = \text{const.}$$

Mais

$$\beta\gamma_1\gamma_2+\frac{1}{\beta}-(\gamma_1+\gamma_2)=\frac{1}{\beta}(1-\beta\gamma_1)(1-\beta\gamma_2)>0,$$

puisque β, γ_1, γ_2 sont plus petits que 1. S'il en est ainsi, le numérateur de la fraction qui multiplie $\frac{r_1 r_2}{d_{1.2}}$ dans (62) est plus grand que le dénominateur, la fraction est plus grande que 1, et

$$\frac{N_1\theta_1}{\lambda_1^2}+\frac{N_2\theta_2}{\lambda_2^2}=\sum\frac{N\theta}{\lambda_\nu^2}>\frac{r_1 r_2}{d_{1.2}}. \tag{63}$$

Mais nous avons, *a fortiori*,

$$3\sum\frac{N\theta}{\lambda_\nu^2}>\frac{r_1 r_2}{d_{1.2}}, \tag{64}$$

et, comme nous avons vu antérieurement, d'après (50), que

$$3\frac{N\theta}{\lambda_\nu^2}=\frac{M_\nu}{\lambda_\nu^4},$$

d'après (49) que

$$\frac{M_\nu}{\lambda_\nu^4}=p_\nu\frac{e}{m}:3{,}26.10^{-4}\frac{P}{d};$$

l'inégalité (64) devient donc

$$\begin{cases}\dfrac{e}{m}p_\nu>3{,}26.10^{-4}\dfrac{P}{d}\dfrac{r_1 r_2}{d_{1.2}},\\ p_\nu=p_1+p_2+\ldots.\end{cases} \tag{65}$$

Posons $d=d_s$, $r=K.10^3.d_s$, on aura

$r_1=K_1.10^3 d_s$, K_1 const. optique pour λ_F^2, $\lambda_F^2=\frac{1}{x_1}$,

$r_2=K_2.10^3 d_s$, K_2 » λ_G^2, $\lambda_G^2=\frac{1}{x_2}$,

$$d'_{1.2}=\frac{r_1-r_2}{x_1-x_2}.$$

Par conséquent,

$$\frac{e}{m}p_\nu>3{,}26.10^{-1}.P\,\frac{K_1.K_2}{K_1-K_2:x_1-x_2} \tag{66}$$

ou

$$(67) \qquad p_v > \frac{3{,}26.10^{-1}}{\frac{e}{m}} P \frac{K_1 . K_2}{K_1 - K_2 : x_1 - x_2} \quad (^1).$$

Telle est la limite inférieure du nombre d'électrons que je vais calculer pour chacun des corps dissous dont j'ai déterminé la dispersion (²).

CHAPITRE IV.

Résultats expérimentaux pour le calcul de la limite inférieure du nombre d'électrons agissant sur la réfraction et la dispersion du corps dissous. Liaison entre cette limite et la valence.

J'ai déterminé, d'après les chiffres indiqués dans les Tableaux de la page 348, les constantes optiques par rapport aux raies C, D, F, Hγ. Cette dernière est encore bien visible, grâce au procédé d'éclairage que j'ai employé, mais c'est la limite des raies qu'on puisse commodément amener sur le réticule; on peut d'ailleurs éclairer légèrement celui-ci.

(¹) D'une manière analogue on peut calculer la limite supérieure du nombre p_1 d'électrons correspondant à la période propre la plus grande λ_1 et la limite inférieure de la longueur d'onde λ_1 :

$$p_1 \leqq \frac{3{,}26.10^{-4}}{\frac{e}{m}} \frac{P}{d} \frac{r_1 r_2}{d_{1,2}}, \qquad \lambda_1 \geqq \frac{d_{1,2} - d_{2,3}}{x_1 d_{1,2} - x_3 d_{2,3}}.$$

Pour calculer λ_1, il faut donc trois expériences.

(²) *Exemple de calcul de* p_v (NaCl) (loi de Gladstone) :

Raie G' ..... $K_1 = 0{,}2802.10^{-3}$ $x_1 = 5{,}309.10^{8}$
Raie F ..... $K_2 = 0{,}2759.10^{-3}$ $x_2 = 4{,}233.10^{8}$

$$x_1 - x_2 = 1{,}076.10^{8},$$

$$\frac{K_1 K_2}{K_1 - K_2 : x_1 - x_2} = \frac{77307{,}18.10^{-14}}{3{,}98.10^{-14}} = 1{,}9.10^{6},$$

$$p_v > \frac{3{,}26 . 1{,}9 . 10^{6} . 58{,}5}{1{,}86 . 10^{7}}, \qquad p_v > \frac{3{,}62}{1{,}86} = 1{,}9.$$

Je donne ici les constantes caractérisant ces raies dans le calcul précédent :

Raies.	λ.	λ^2.	$x = \frac{1}{\lambda^2}$.
	μ		
C = Hα.....	0,6563	$43,0730.10^{-10}$ cm²	$2,320.10^8$
D.....	0,5893	34,7234 »	2,880 »
Tl.....	0,5350	28,6225 »	3,493 »
F = Hβ.....	0,4862	23,6390 »	4,230 »
G' = Hγ.....	0,4341	18,8442 »	5,306 »

Les constantes optiques ont été calculées pour les trois formules $\frac{n^2-1}{d}$, $\frac{n-1}{d}$, $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$, mais je ne donnerai que les résultats obtenus avec les deux dernières formules. Le Tableau suivant montre la concordance pour la raie D et la formule $\frac{n-1}{d}$ entre les nouveaux résultats et ceux que j'ai donnés antérieurement, la comparaison se faisant, autant que possible, pour des concentrations très voisines (¹).

Corps.	p.	K.10¹ (F.).	p.	K.10¹ (P.F.).
AmCl.....	19,68	4216	20,31	4209
AzO^3K.....	19,84	2211	21,08	2200
AzO^3Am.....	33,43	3200	31,33	3199
$BaCl^2$.....	18,84	1884	19,54	1881
$(AzO^3)^2Pb$....	24,73	1641	30,10	1642
SO^4K^2.....	7,96	1888	8,55	1891
SO^4Li^2.....	18,77	2216	23,32	2230
SO^4Am^2.....	28,64	3010	38,35	3007
$SnCl^4$.....	21,34	2559	20,67	2584
Al^2Cl^6.....	14,98	3166	13,86	3172
KCl.....	24,26	2548	23,57	2559
NaCl.....	18,90	2697	19,91	2710
KI.....	32,35	2226	32,06	2219

(¹) Les anciens résultats ont été obtenus avec le réfractomètre Féry (F), les nouveaux avec l'appareil Pulfrich, dont l'indication était contrôlée par l'appareil de Féry (P.F.).

Les Tableaux des pages 372 et 373 donnent la valeur de la limite inférieure de p_ν calculée d'après la formule (67) pour les deux valeurs du rapport $\frac{e}{m} = 1,86.10^7$, $\frac{e}{m} = 1,50.10^7$, ce dernier paraissant mieux s'accorder avec les résultats tirés de l'optique.

Dans la colonne ν se trouve la valence de la molécule; dans les colonnes ν_1 et ν_2, la valence de chacun des groupes d'atomes constituant la molécule.

Corps.	ν_1.	ν_2.	ν.	$\frac{n-1}{d}$. $p_\nu \frac{e}{m}$.	$\frac{n-1}{d}$. p_ν. $\frac{e}{m}=1{,}5.10^7$.	$\frac{n-1}{d}$. p_ν. $\frac{e}{m}=1{,}86.10^7$.	$\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)d}$. $p_\nu \frac{e}{m}$.	$\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)d}$. p_ν. $\frac{e}{m}=1{,}5.10^7$.	$\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)d}$. p_ν. $\frac{e}{m}=1{,}86.10^7$.	Limites spectrales.
Na — Cl	1	1	2	3,527	2,4	1,9	2,439	1,6	1,3	F — G′
K — Cl	1	1	2	4,179	2,8	2,2	2,965	2,0	1,6	»
AzH^4 — Cl	1	1	2	5,617	3,7	3,0	3,983	2,7	2,1	»
				4,221	2,8	2,3	3,925	2,6	2,1	C à G′
K — AzO^3	1	1	2	5,050	3,4	2,7	3,325	2,2	1,8	F — G′
AzH^4 — AzO^3 ..	1	1	2	5,864	3,9	3,2	3,808	2,5	2,0	»
K — I	1	1	2	4,824	3,2	2,6	3,054	2,0	1,6	»
$Ba = Cl^2$	2	2	4	8,195	5,5	4,4	5,491	3,7	3,0	»
	2	2	4				6,469	4,3	3,5	C — G′
$Ca = Cl^2$	2	2	4	7,526	5,0	4,0	5,173	3,4	2,8	F — G′
$Pb = (AzO^3)^2$ ..	2	2	4	8,679	5,8	4,6	5,775	3,9	3,1	»
	2	2	4	8,778	5,8	4,7	6,402	4,3	3,4	C — G′
$Li^2 = SO^4$	2	2	4	10,076	6,7	5,4	7,095	4,7	3,8	»
$Am^2 = SO^4$	2	2	4	16,236	10,8	8,7	11,576	7,7	6,2	F — G′
	2	2	4				10,798	7,2	5,8	C — G′

Corps.	ν_1.	ν_2.	ν.	$\frac{n-1}{d}$. $p_\nu \frac{e}{m}$.	p_ν. $\frac{e}{m}=1{,}5.10^7$.	p_ν. $\frac{e}{m}=1{,}86.10^7$.	$\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)d}$. $p_\nu \frac{e}{m}$.	p_ν. $\frac{e}{m}=1{,}5.10^7$.	p_ν. $\frac{e}{m}=1{,}86.10^7$.	Limites spectrales.
$Zn = SO^4$.....	2	2	4	9,965	6,6	5,4	7,503	5,0	4,0	»
$K^2 = CO^3$.....	2	2	4	8,639	5,8	4,6	5,617	3,7	3,0	F — G′
	2	2	4	9,536	6,4	5,1	6,527	4,4	3,5	C — G′
$Na^3 \equiv PO^4$.....	3	3	6				9,250	6,2	5,0	F — G′
	3	3	6				8,134	5,4	4,4	C — G′
$Sn \equiv Cl^4$.....	4	4	8	16,536	11,0	8,9	10,608	7,1	5,7	F — G′
	4	4	8	15,496	10,3	8,3				C — G′
$K^4 \equiv FeCy^6$....	4	4	8	17,848	11,9	9,6	11,077	7,4	6,0	F — G′
	4	4	8	18,472	12,3	9,9	11,702	7,8	6,3	C — G′
$K^6 \equiv Fe^2Cy^{12}$...	6	6	12	28,096	18,7	15,1	17,963	12,0	9,7	C — F
	6	6	12	26,188	17,4	14,1	17,108	11,4	9,2	D — F
$Al^2 \equiv Cl^6$.....	6	6	12	17,916	11,9	9,6	11,882	7,9	6,4	C — G′
Solutions alcooliques.										
$Ca = Cl^2$.....	2	2	4				5,405	3,6	2,9	F — G′
»	»	»	»				5,428	3,6	2,9	C — G′
$Sn = Cl^2$.....	2	2	4				5,198	3,5	2,8	F — G′
»	»	»	»				6,218	4,1	3,3	C — G′

Le Tableau suivant donne d'ailleurs les meilleurs nombres obtenus, ramenés à la valence 2 :

Corps.	ν.	p_ν pour $\frac{n-1}{d}$.	p_ν pour $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$.
$NaCl$	2	1,9	1,6
KCl	»	2,2	2,0
$AmCl$	»	2,3	2,1
AzO^3K	»	2,7	1,8-2,2
AzO^3Am	»	3,1	2,0
KI	»	2,6	2,0
$\frac{1}{2}BaCl^2$	»	2,2	1,9-2,2
$\frac{1}{2}CaCl^2$	»	2,0	1,8
$\frac{1}{2}(AzO^3)^2Pb$	»	2,3	1,9-2,2
$\frac{1}{6}K^6Fe^2Cy^{12}$	»	2,5	2,0
$\frac{1}{2}SO^4Zn$	»	2,7	1,9
$\frac{1}{2}CO^3K^2$	»	2,3-2,6	1,9-2,2
$\frac{1}{2}Am^2SO^4$	»	4,4	2,9-3,1
$\frac{1}{2}Li^2SO^4$	»	2,7	1,9
$\frac{1}{2}SnCl^2$ (dans l'alcool).	»	»	1,8-2,0
$\frac{1}{2}CaCl^2$ »	»	»	1,8
$\frac{1}{3}PO^4Na^3$	»	»	1,8-2,0
$\frac{1}{4}SnCl^4$	»	2,1-2,2	1,8
$\frac{1}{4}K^4FeCy^6$	»	2,4-2,5	1,9-2,0
$\frac{1}{6}Al^2Cl^6$	»	2,0	1,4

On ne s'étonnera pas de voir la limite de p_ν être parfois supérieure à 2, lorsqu'on saura que l'erreur porte au moins sur le premier chiffre après la virgule.

D'ailleurs les résultats suivants, calculés d'après les expériences de divers auteurs sur le sel dissous ou sur le sel solide, ou sur un corps liquide, viennent donner encore un appui aux conclusions qui suivent :

Corps.	v.	p_v : $\frac{n-1}{d}$ — $\frac{e}{m}=1{,}86.10^7$.	p_v : $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ — $\frac{e}{m}=1{,}50.10^7$.	Limites spectrales.	Auteurs.
		Corps solides ou liquides.			
NaCl	2	2,0	1,8	$H\beta - H\gamma$	Rubens
KCl	»	2,7	1,8	»	»
KI	»	2,8	2,6	D — F	Topsoe et
KBr	»	2,9	2,4	$H\beta - H\gamma$	Christiansen
$\frac{1}{2}CaFl^2$	»	1,8	1,8	»	Paschen
$\frac{1}{2}(AzO^3)^2Pb$	»	2,3	2,1	D — F	T. et C.
AzH^4Cl	»	3,7	3,3	F — G	Grailich
	»	3,1	»	D — F	»
H^2O	4	»	3,6	C — G′	Chéneveau
C^2H^6O	»	»	4,0	»	»
$\frac{1}{2}CO^3Ca$ (rayons *o* et *e*)	2	»	1,8	»	Martens
		Corps dissous.			
KI	2	2,4	2,0	$H\beta - H\gamma$	Damien
NaBr	»	2,7	2,0	»	Wegner
AzO^3Na	»	2,8	1,6	F — G	Van der
AzH^4Cl	»	2,8	2,1	»	Willigen
$\frac{1}{2}S^2O^3Na^2$	»	2,8	1,9	$H\beta - H\gamma$	Damien
$\frac{1}{2}ZnCl^2$	»	1,8	1,8	F — G	V. d. W.
$\frac{1}{2}(AzO^3)^2Ca$	»	2,1	1,8	$H\beta - H\gamma$	Damien
AzO^3H	»	»	1,6	»	V. d. W.
HCl	»	»	1,5	»	»
NaOH	»	»	1,5	»	»
$\frac{1}{2}SO^4H^2$	»	»	2,3	»	»

Les conclusions à tirer de ces expériences sont les suivantes :

1° La formule $\frac{n^2-1}{d}$ ne donne aucun résultat intéressant :

2° Si l'on compare les nombres écrits en chiffres gras

pour p_ν à la valence ν, on voit que l'on peut dire que *la limite inférieure du nombre total d'électrons de la molécule qui agissent sur la réfraction est de l'ordre de grandeur de la valence de la molécule;*

3° Il en résulte que chaque groupe d'atomes (radical acide et métal) met en jeu, dans la molécule saline, un nombre d'électrons également de l'ordre de grandeur de la valence de ce groupe d'atomes. La somme des valences atomiques est égale à la valence moléculaire. De même les nombres des électrons intervenant dans les groupes d'atomes ont une somme qui est égale au nombre total d'électrons intervenant dans la molécule.

Ce fait peut expliquer les lois d'additivité.

4° La formule de Lorentz donne, en général, de meilleurs résultats que celle de Gladstone; elle mène à une formule qu'on peut trouver théoriquement et vérifier assez bien. Le fait que la loi de Gladstone donne un résultat doit être relié à ce fait que la plus grosse partie de la variation de $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ vient de la variation de $n-1$.

5° Le rapport $\frac{e}{m} = 1{,}86.10^7$ donne, en général, de meilleurs résultats pour le calcul de p_ν avec la loi de Gladstone qu'avec celle de Lorentz, pour laquelle la valeur de $\frac{e}{m}$ qui convient le mieux est celle tirée de la dispersion de l'hydrogène, $1{,}50.10^7$.

6° Les corps en solution alcoolique donnent sensiblement les mêmes valeurs de p_ν qu'en solution aqueuse.

7° Il y a toutefois des exceptions. Par exemple, SO^4Am^2. Mais les sels d'ammonium font toujours exception. Il n'est d'ailleurs pas impossible de supposer, comme l'a fait Dibbits, qu'à la température ordinaire les sels ammoniacaux en dissolution sont partiellement dissociés; ou bien le nombre élevé s'explique par la complexité de AzH^4. Quant aux résultats obtenus avec Al^2Cl^6,

ils peuvent s'expliquer très bien par ce fait que la dissolution de ce corps dans l'eau entraîne une perte de chlore à l'état de HCl et que, par suite, on a une solution complexe d'oxychlorure (1).

8° Le changement de concentration ou de limites spectrales dans le spectre visible influe peu sur la limite inférieure de p_ν.

			p_ν.					
			$\frac{n-1}{d}\left(\frac{e}{m}=1{,}86.10^7\right)$.			$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}\left(\frac{e}{m}=1{,}50.10^7\right)$.		
Corps.	p.	ν.	C—F.	F—G'.	C—G'.	C—F.	F—G'.	C—G'.
NaCl.....	25,00	2	1,9	2,0	1,9	1,6	1,5	1,6
»	19,91	»	2,1	1,9	2,0	1,6	1,6	1,6
»	5,00	»				1,3	1,5	1,4
»	3,00	»	2,0	1,7	1,9			
KCl.....	23,57	2	2,6	2,2	2,4	2,1	2,0	2,0
»	13,99	»	2,7	2,4	2,6	2,2	1,9	2,0
»	4,57	»	2,6	2,6	2,6	1,9	2,3	2,0
$CaCl^2$....	33,07	4	4,2	4,0	4,1	3,3	3,4	3,4
»	19,59	»	4,2	4,0	4,1	3,4	3,5	3,5
»	6,85	»	4,2	3,7	4,0	3,1	3,2	3,1

9° Les formules (52) et (67) paraissent s'appliquer non seulement aux corps dissous, mais aux corps purs solides ou liquides.

10° Ces résultats ne peuvent être évidemment considérés que comme approchés, car il faudrait opérer en se servant des raies ultra-violettes et augmenter la précision des mesures (2). On conçoit la grande difficulté de tenter de telles expériences où l'absorption des rayons par le liquide dissolvant ou même par l'air peut prendre une

(1) Par exemple, une solution titrée pour Al donne 15,3 pour 100 et pour Cl 14,4 pour 100. Les valeurs de $K.10^6$, calculées d'après ces nombres, ne diffèrent cependant pas beaucoup : 320 et 319.

(2) D'ailleurs, la loi sur laquelle je me suis appuyé ne tient pas compte des actions mutuelles des particules.

importance actuellement encore mal connue (¹); il faudrait se guider sur des études préalables de l'absorption dans la région ultra-violette du spectre.

CONCLUSIONS.

Je vais résumer ici les conclusions les plus nettes que j'ai déjà données au cours de mon travail, et les expériences ou résultats qui forment ma contribution personnelle à l'étude de la réfraction et de la dispersion des solutions.

Dans la première Partie, j'ai étudié une méthode de mesure absolue de la réfraction et de la dispersion des solutions par un procédé d'autocollimation. J'ai pu ainsi comparer entre eux divers réfractomètres de précision, en particulier ceux de Féry et de Pulfrich.

L'étude systématique du réfractomètre de Féry m'a montré le parfait fonctionnement de cet appareil et la fidélité de ses résultats; comme c'est le plus simple, je l'ai employé dans mes recherches sur la réfraction.

J'ai aidé à transformer cet appareil de façon qu'il puisse donner, avec la même précision que la réfraction, la valeur de la dispersion.

Il n'y a pas lieu de compter pour la réfraction sur une erreur absolue inférieure à 0,0001, tandis qu'on peut compter pour la dispersion sur une erreur de 0,00002. Encore faut-il bien faire attention à l'action de la température sur la réfraction et corriger au besoin les résultats à l'aide du coefficient moyen de variation de l'indice avec la température. La température a bien moins d'influence sur la dispersion.

(¹) Dans les recherches de Rubens et Nichols et de Paschen, la longueur d'onde des vibrations propres ultra-violettes est de l'ordre de grandeur de $0^{cm},1.10^{-5}$, longueur d'onde des rayons de Schumann, absorbables par l'air.

J'ai d'ailleurs toujours déterminé, autant qu'il était possible, l'indice de réfraction et la densité des solutions à la même température.

J'ai montré que la plus grande erreur venait du titrage des solutions; chaque fois que cela est possible, la pesée directe du sel et de la solution est bien préférable aux procédés analytiques, qui ne peuvent donner une précision équivalente.

Dans la deuxième Partie, après avoir rappelé les diverses formules, liant l'indice et la densité d'un corps, qui permettent d'établir la loi des mélanges de liquides, donnée initialement par Biot et Arago pour les gaz, j'ai montré que, pour certains mélanges liquides, cette loi est exacte à moins de 1 pour 100 près. La loi de Lorentz et la loi des mélanges peuvent d'ailleurs être établies dans la théorie des électrons.

Si l'on définit le *mélange* de deux liquides comme une association de ces liquides ne donnant pas de *variation de volume,* alors que la *dissolution* entraîne une *contraction plus ou moins importante,* on peut dire que, si elle a une signification théorique plus précise, la loi de Lorentz n'est pas toujours pratiquement plus avantageuse que la loi de Gladstone pour les dissolutions qui présentent une forte variation de volume, alors qu'elle se vérifie mieux pour les dissolutions dans lesquelles il n'y a qu'une faible contraction ou dilatation (à 0,1 pour 100 près environ).

La correction indiquée par Pulfrich serait inutile dans le cas des solutions salines, si elle était possible.

En admettant alors que la contraction de volume due à la solution d'un corps entraîne, aux erreurs d'expérience près, une variation équivalente de l'indice, j'ai montré comment on pouvait trouver théoriquement l'influence du corps dissous dans un seul solvant sur la propagation de la lumière, soit dans le cas où la loi de Gladstone, soit

dans le cas où la formule de Lorentz sont applicables. On peut en effet admettre d'abord que, pour la solution, $(n-1)$ ou $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ est la somme de deux termes, l'un (n_s-1) ou $\frac{n_s^2-1}{n_s^2+2}$ provenant du sel dissous, l'autre (n_e-1) ou $\frac{n_e^2-1}{n_e^2+2}$ provenant du solvant, et, ensuite, que l'on peut calculer l'indice actuel de l'eau dans la dissolution, en supposant vraies la loi de Gladstone ou la loi de Lorentz pour les variations de l'indice avec le volume.

Cette manière d'opérer est d'ailleurs générale et permet également d'obtenir l'influence optique du corps dissous dans plusieurs solvants.

Il est possible qu'on trouve une autre loi reliant la variation de l'indice à la variation de volume. Il semble qu'une loi intermédiaire entre les lois de Gladstone et de Lorentz soit plus proche de la vérité. Je ne pense pas, cependant, que les conséquences qu'on pourrait en déduire soient très différentes de celles que fournissent les lois précédentes.

Les résultats expérimentaux ont montré, dans la troisième Partie, pour les solutions aqueuses, qu'il n'y a pas de relation simple entre l'indice et la composition de la solution en volume, ni le pourcentage en poids, ni la concentration.

Les représentations graphiques de ces relations ne permettent d'ailleurs jamais de mettre en évidence des hydrates, sauf lorsqu'elles présentent un maximum.

Au contraire, *l'influence du corps dissous sur la propagation de la lumière,* Δ, *calculée comme je l'ai indiqué précédemment est, quelle que soit la loi reliant l'indice à la densité, sensiblement proportionnelle à la concentration* C.

Cette loi, actuellement exacte aux erreurs d'expérience près, approchée sans doute lorsque nos moyens d'action

seront plus délicats, paraît d'ailleurs s'étendre, d'après les résultats de nombreux auteurs, jusqu'au corps solide ou liquide non dissous; mais, pour affirmer qu'il en est bien ainsi, de nouvelles expériences sur un même corps, à l'état solide ou liquide, puis dissous, seraient nécessaires.

J'ai proposé de donner à la constante $K = \frac{\Delta}{C}$ le nom de *constante optique* du corps dissous. Cette constante optique varie peu avec la température dans les limites où j'ai opéré; elle a une valeur particulière pour chaque radiation déterminée. Ce que l'on peut alors dire avec quelque certitude, c'est que, si la constante optique du corps dissous est en général plus grande que celle du corps non dissous, cette différence a beaucoup moins d'influence sur le pouvoir dispersif du corps dissous lorsque la constante optique est définie par la loi de Lorentz.

D'ailleurs, un corps à l'état dissous paraît se comporter, au point de vue optique, comme un corps à l'état gazeux; il n'y a donc rien d'étonnant à ce que la loi des mélanges s'applique approximativement aux dissolutions.

J'ajouterai que toutes les particularités visibles avec la formule déduite de la théorie de Lorentz le sont également avec la formule déduite de l'hypothèse de Gladstone. Cependant si, au point de vue de la réfraction, les deux lois sont à peu près équivalentes, la loi de Lorentz paraît plus exacte que la loi de Gladstone, lorsqu'on tient compte de la dispersion, ainsi que je l'ai déjà signalé ci-dessus.

Enfin, j'ai montré pour les sels surtout, tant par mes résultats que par ceux obtenus avec des solutions très étendues, que *l'influence du corps dissous sur la marche des rayons lumineux est une propriété atomique additive; elle est indépendante de l'état d'ionisation du corps dissous; elle ne dépend pas non plus des hydrates qui ont pu se former en solution.*

La même considération du peu d'influence de l'ionisation du corps dissous découle d'ailleurs de la considération des pouvoirs réfringents moléculaire et équivalent. On peut alors affirmer et étendre les lois d'additivité, d'après lesquelles le *pouvoir réfringent équivalent d'un composé salin est la somme de deux termes à peu près constants, l'un appartenant au radical acide ou à l'anion et l'autre au métal ou au cathion.* Cependant ces lois ne sont pas rigoureuses et il est impossible de former des modules pour les différents ions.

Le pouvoir réfringent moléculaire varie grossièrement comme la racine carrée du poids moléculaire.

Dans la quatrième Partie, j'ai abordé l'étude délicate de la réfraction des solutions non aqueuses. Cette étude a montré que *la constante optique* K *du corps dissous dans l'eau diffère peu de la valeur obtenue lorsque le corps est en solution dans un autre solvant :* la valeur du coefficient K, dont la moyenne des valeurs donne la constante, varie avec la concentration aussi peu que pour les solutions aqueuses.

J'ai essayé de montrer que les exceptions que l'on peut rencontrer dans l'application de cette loi approchée peuvent s'expliquer souvent par une pureté insuffisante du solvant ou du corps dissous, ou par une combinaison chimique qui peut se faire au sein de la dissolution entre le corps dissous et le solvant ou enfin par toute autre action chimique. On peut donc étudier parfois ce qui se passe dans une solution sans l'altérer et dans les conditions mêmes où elle se trouve.

J'ai donné quelques applications pratiques de cette étude.

La loi de proportionnalité de Δ à C paraît encore vraie si l'influence de la fonction chimique se fait sentir; celle-ci n'altère que la valeur de K.

Puisque l'ionisation agit très peu sur la réfraction du

corps dissous, lorsqu'en dehors de toute impureté il n'y aura pas proportionnalité entre Δ et C, on pourra penser que l'anomalie optique est l'indice d'une modification chimique au sein de la dissolution.

L'étude de la dispersion des solutions m'a montré, dans la cinquième Partie, qu'en s'appuyant sur la théorie moderne de la constitution de la matière et en supposant que, pour les corps dissous à dispersion normale, les vibrations propres dans l'ultra-violet sont produites par des électrons, il était possible de donner :

1° Une formule de dispersion reliant la constante optique K du corps dissous à la longueur d'onde λ; cette formule diffère des formules de dispersion adoptées par ce fait que la quantité $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ y remplace la quantité n^2-1;

2° Un calcul, analogue à celui de Drude, de la limite inférieure du nombre total d'électrons agissant, dans une molécule dissoute, sur la réfraction et la dispersion.

Cette limite inférieure est une propriété additive des groupes d'atomes ou atomes qui forment la molécule dissoute; elle est de l'ordre de grandeur de la valence de la molécule. Cette loi permet ainsi de concevoir les lois d'additivité applicables aux groupes d'atomes et non nécessairement aux atomes, suivant leur liaison et la nature des fonctions liées; elle donne, comme l'a déjà indiqué Drude, une idée nouvelle de la valence. Elle est à la base de ce qu'on peut appeler la *chimie des électrons*.

Mon désir était d'exposer l'état actuel de l'Optique des solutions. Je ne me dissimule pas que mon travail est encore bien imparfait, mais je crois avoir montré l'utilité des résultats accumulés et groupés dans mon Mémoire. J'ai l'espoir que ces résultats pourront être utiles aux chercheurs et servir, en particulier, à éprouver la valeur des théories.

BIBLIOGRAPHIE.

Abréviations.

C. R. — Comptes rendus de l'Académie des Sciences.
J. Ph. — Journal de Physique pure et appliquée.
J. Ch. ph. — Journal de Chimie physique.
Ann. Ch. Ph. — Annales de Chimie et de Physique.
Ann. E. N. S. — Annales de l'École Normale supérieure.
Ann. Obs. — Annales de l'Observatoire de Paris.
Bull. Soc. Ph. — Bulletin de la Société de Physique.
Bull. Soc. chim. — Bulletin de la Société chimique.
Bull. Ac. Sc. Belgique. — Bulletin de l'Académie royale de Belgique.
Phil. Trans. — Philosophical Transactions of the Royal Society of London.
Phil. Mag. — Philosophical Magazine and Journal of Science.
Proc. Roy. Soc. — Proceedings of the Royal Society of London.
British Ass. Rep. — British Association Repertorium.
J. ch. Soc. — Journal of the chemical Society.
Ch. News. — Chemical News.
Ph. Rev. — Physical Review.
Amer. ch. J. — American chemical Journal.
Chem. Ber. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Wien Ber. — Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien.
Ph. Z. — Physikalische Zeitschrift.
Z. f. ph. Ch. — Zeitschrift für physikalische Chemie.
Z. f. anorg. Ch. — Zeitschrift für anorganische Chemie.
J. f. prakt. Ch. — Journal für praktische Chemie.
Z. f. Inst. — Zeitschrift für Instrumentenkünde.
Pogg. Ann. — Annalen der Physik Poggendorff.
Wied. Ann. — Annalen der Physik Wiedemann.
Drude Ann. — Annalen der Physik Drude.
Beibl. — Beiblätter zu den Annalen der Physik.
Arc. néerl. — Archives néerlandaises.
Rec. Tr. Pays-Bas. — Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas.
Gazz. — Gazzetta chimica italiana.
Nuo. Cim. — Nuovo Cimento.

Mémoires.

1. ABBE. — Nouvel appareil pour la mesure des indices. Iéna, 1874 [*Wied. Ann.*, t. XLV, 1892, p. 609 (Pulfrich)].
2. ABEGG. — Sur une théorie de la valence (*Z. f. anorg. Ch.*, t. XXXIX, 1904, p. 330).
3. ANDREWS (N. LANNCELOT) et ENDE (CARL). — Étude des propriétés physiques des solutions de LiCl dans l'alcool amylique (*Z. f. ph. Ch.*, t. XVII, 1895, p. 141).
4. BARBIER (PH.) et ROUX (L.). — Recherches sur la dispersion des solutions aqueuses (*C. R.*, t. CX, 1890, p. 457).
5. — Sur les accroissements moléculaires de dispersion des solutions salines (*C. R.*, t. CX, 1890, p. 527).
6. — Sur la dispersion dans les composés organiques (alcools de la série grasse) (*C. R.*, t. CX, 1890, p. 1071).
7. — Recherches sur la dispersion dans les composés organiques (éthers-oxydes) (*C. R.*, t. CXI, 1890, p. 180).
8. — Recherches sur la dispersion dans les composés organiques (acides gras) (*C. R.*, t. CXI, 1890, p. 235).
9. BARY (P.). — Sur les indices de réfraction des solutions salines (*C. R.*, t. CXIV, 1892, p. 827).
10. — Sur la composition des solutions aqueuses de sels, d'après les indices de réfraction (*C. R.*, t. CXVIII, 1894, p. 71).
11. BAÜER (ED.). — Contribution à l'étude physico-chimique des pseudo-acides (*Thèse*, Nancy, 1904).
12. BAÜER et MULLER. — Etude optique de la fonction isonitrosée. Influence des radicaux négatifs (*J. Ch. ph.*, t. I, n° 3, 1903, p. 190).
13. — Sur une méthode optique différentielle de diagnose des pseudo-acides (*J. Ch. ph.*, t. I, n° 3, 1903, p. 203).
14. BEDSON et WILLIAMS (CARLETTON). — Réfraction spécifique de corps solides dissous (*Chem. Ber.*, t. XIV, 1881, p. 2549).
15. BEER (A.) et P. KREMERS. — Sur les indices de réfraction de solutions de sels dans l'eau (*Pogg. Ann.*, t. CI, 1857, p. 133).
16. BENDER (C.). — Indices de réfraction des solutions normales de sels (*Wied. Ann.*, t. XXXIX, 1890, p. 89; t. LXVIII, 1899, p. 343; t. LXIX, 1899, p. 676. — *Drude Ann.*, t. II, 1900, p. 186; t. VIII, 1902, p. 109.
17. BERGHOFF. — Détermination des indices de réfraction des

solutions de S et Ph dans CS^2, d'après la méthode du prisme et de l'échelle (*Z. f. ph. Ch.*, t. XV, 1894, p. 422).

18. Berthelot (M.). — Pouvoirs réfringents spécifiques (*Ann. Ch. Ph.*, 3e série, t. XLVIII, 1856, p. 343).
19. Biot et Arago. — Mémoires de l'Institut, 1806, t. VII, p. 301.
20. Bordier (H.). — Variation de l'indice de réfraction d'un électrolyte soumis à l'action du courant (*C. R.*, t. CXXXVIII, 1904, p. 194).
21. Borgesius (A.-H.). — Description d'un réfractomètre interférentiel. Réfraction et dispersion moléculaire de divers sels en solution (*Wied. Ann.*, t. LIV, 1895, p. 221).
22. Borner. — *Inaug. Diss.*, Marburg, 1869. — *Lehrbuch der experimental Physik*, von Wullner, t. II, 1875, p. 155.
23. Bouty (E.). — Application de l'électromètre à l'étude des équilibres chimiques (*J. Phys.*, 2e série, t. VII, 1888, p. 370).
24. Bremer (G.-J.-W.). — Indices de réfraction de solutions de $CaCl^2$ (*Arc. néerl.*, 2e série, t. V, 1903, p. 202; Livre jubilaire dédié à Lorentz, La Haye, 1890, p. 202).
25. Brühl. — Divers Mémoires sur la réfraction et la dispersion des composés organiques (*Z. f. ph. Ch.*, t. XVI, 1895, p. 214, 522; t. XXI, 1896, p. 387; t. XXII, 1897, p. 388, 409; t. XXXIV, 1900, p. 42. — *J. f. prakt. Ch.*, t. XLIX, 1894, p. 201; t. L, 1894, p. 119. — *Chem. Ber.*, t. XXVII, 1894, p. 1064; t. XXXVI, 1903, p. 3641).
26. Buchkremer. — Indices de divers mélanges et dissolutions (*Z. f. ph. Ch.*, t. VI, 1890, p. 161).
27. Bussy et Buignet. — Indices de solutions de CAzH (*Ann. Ch. Ph.*, 4e série, t. III, 1864, p. 240).
28. Carvallo. — Sur les théories et formules de dispersion (*Congrès de Physique*, t. II, 1900, p. 175).
29. Charpy. — Recherches sur les solutions salines (*Thèse*, Paris, 1892).
30. Chéneveau (C.). — Sur l'indice de réfraction des solutions (*C. R.*, t. CXXXVIII, 1904, p. 1483).
31. — Sur les pouvoirs réfringents des corps dissous. Lois approchées (*C. R.*, t. CXXXVIII, 1904, p. 1578).
32. — Sur l'indice de réfraction des solutions (*C. R.*, t. CXXXIX, 1904, p. 361).
33. — Sur l'indice de réfraction des corps dissous dans d'autres dissolvants que l'eau (*C. R.*, t. CXLII, 1906, p. 1520).

34. — Sur le spectroréfractomètre à liquides de M. Ch. Féry (*J. Ph.*, 4e série, t. V, 1906, p. 649. — *Bull. Soc. Ph.*, 2e fasc., 1906, p. 145).

35. Chénevreau (C.). — Sur la valence de la molécule saline dissoute, déduite des propriétés dispersives de la solution et de la théorie des électrons (*C. R.*, t. CXLV, 1907, p. 176).

36. Christiansen. — Sur les indices des solutions de permanganate de potassium (*Wied. Ann.*, t. XIX, 1883, p. 263).

37. Chwolson. — Traité de Physique, t. III, 1906, p. 240.

38. Conrady. — Valeur des réfractions atomiques pour la lumière du sodium (*Z. f. ph. Ch.*, t. III, 1889, p. 210).

39. Conroy (Sir J.). — Sur les indices de réfraction et les densités des solutions N et $\frac{1}{2}$N de HCl et de chlorures alcalins (*Proc. Roy. Soc.*, t. LXIV, 1899, p. 308).

40. Curie (P.) et C. Chénevreau. — Sur un appareil pour la détermination des coefficients d'aimantation spécifique des corps faiblement magnétiques et diamagnétiques (*J. Ph.*, 4e série, t. II, 1903, p. 796).

41. Damien (B.-C.). — Recherches sur le pouvoir réfringent des liquides (*Thèse*, Paris, 18 mai 1881; — *Ann. E. N. S.*, 2e série, t. X, p. 233).

42. Delffs. — *Pogg. Ann.*, t. LXXXI, 1850, p. 470.

43. De Muynck. — Sur les indices de réfraction des solutions aqueuses de sels de Cd (*Wied. Ann.*, t. LIII, 1894, p. 559).

44. Dijken (D.). — Réfraction moléculaire et dispersive des solutions salines extrêmement étendues, au point de vue de la dissociation (*Z. f. ph. Ch.*, t. XXIV, 1897, p. 81).

45. Dinklauser (J.). — Pouvoirs réfringents des sels en solution aqueuse (*Wien. Ber.*, 11 mai 1905).

46. Ditte. — Combinaison du chlorure mercurique avec l'acide chlorhydrique (*C. R.*, t. XCII, 1882, p. 353).

47. Doumer (E.). — Sur les pouvoirs réfringents des sels simples en dissolution (*C. R.*, t. CX, 1890, p. 40).

48. — Sur les pouvoirs réfringents des sels doubles en dissolulution (*C. R.*, t. CX, 1890, p. 139).

49. — Sur les pouvoirs réfringents moléculaires des sels en dissolution (*C. R.*, t. CX, 1890, p. 957).

50. — Recherches sur les pouvoirs réfringents moléculaires d'un certain nombre de sels (*Thèse*, Paris, 9 déc. 1892).

51. Drude (P.). — Sur les indices des mélanges d'acétone et d'eau (*Z. f. ph. Ch.*, t. XXIII, 1897, p. 313).

52. — Propriétés optiques et théorie des électrons (*Drude Ann.*, t. XIV, 1904, p. 677).
53. — Lehrbüch der Optik, 1900, p. 360, 2e édition, 1906, p. 368.
54. DUFET. — Loi de Gladstone et variation de l'indice moléculaire (*J. Ph.*, t. IV, 2e série, 1885, p. 104).
55. — Recueil de données numériques sur l'Optique (Paris, 1898).
56. EDWARDS. — Relation entre n et d (*Amer. ch. J.*, t. XVI, 1895, p. 625. — *Beibl.*, 1896, p. 364).
57. EYKMAN. — Relation entre n et d (*Rec. Tr. Pays-Bas*, t. XII, 1893, p. 157, 186, 278; t. XIII, 1894, p. 13; t. XIV, 1895, p. 185; t. XV, 1896, p. 52. — *Beibl.*, 1897, p. 27).
58. FALCON. — Indices de réfraction de quelques solutions salines équimoléculaires (*Thèse Ecole sup. de Pharm.*, Montpellier, 1904).
59. FÉRY (C.). — Sur un nouveau réfractomètre (*C. R.*, t. CXIII, 1891, p. 1028).
60. — Application de l'autocollimation à la mesure des indices de réfraction (*C. R.*, t. CXV, 1892, p. 1309).
61. — Réfractomètre à cuve chauffable (*C. R.*, t. CXIX, 1894, p. 332).
62. — Sur l'étude des réactions chimiques dans une masse liquide, par l'indice de réfraction (*C. R.*, t. CXV, 1892, p. 1309).
63. — Réfractomètre universel de précision pour les liquides (1 brochure, Pellin, constructeur, Paris, 1906).
64. FORCH (C.). — Indices de réfraction de quelques solutions dans CS^2 (*Drude Ann.*, t. VIII, 1900, p. 675).
65. FORTHOMME. — Nouveaux procédés pour mesurer les indices de réfraction des liquides. Application aux dissolutions salines (*Thèse*, Nancy, 1860. — *Ann. Ch. Ph.*, t. LX, p. 307).
66. FOUQUÉ. — Vérification de la loi $\frac{n^2-1}{d} = \text{const.}$ pour les dissolutions (*Ann. Obs.*, t. IX, 1868, p. 172).
67. GALE. — Sur la relation entre la densité et l'indice de réfraction de l'air (*Ph. Rev.*, t. XIV, 1902, p. 1).
68. GALITZINE (Prince) et WILIP. — L'indice critique (*Cong. de Phys.*, t. I, 1900, p. 668).
69. GLADSTONE (J.-H.) et DALE (T.-P.). — Recherches sur la réfraction, la dispersion et la variation de l'indice avec la

température des liquides (*Phil. Trans.*, t. CXLVIII, 1858, p. 889; t. CLIII, 1863, p. 317. — *Proc. Roy. Soc.*, t. II, 1862-1863, p. 448. — *Brit. ass. Rep.*, t. XII, 1863).

70. Gladstone (J.-H.). — Énergie réfractive spécifique des éléments et de leurs composés (*J. ch. Soc.*, t. XVIII, 1870, p. 108).

71. Gladstone (J.-H.). — Recherches sur les équivalents de réfraction des éléments (*J. ch. Soc.*, t. XXIII, 1872, p. 101. — *Proc. Roy. Soc.*, t. XXXVI, 1868, p. 4, 311. — *Phil. Trans.*, t. CLX, 1870, p. 9).

72. — Réfraction et équivalents des éléments (*Proc. Roy. Soc.*, t. LX, 1897, p. 140).

73. Glastone (J.-H.) et Hibbert. — Sur la réfraction moléculaire des sels et des acides dissous : Ire Partie (*J. ch. Soc.*, t. LXVII, 1895, p. 831).

74. — Id. : IIe partie (*J. ch. Soc.*, t. LXXI, 1897, p. 822).

75. Haagen. — *Pogg. Ann.*, t. CXXXI, 1867, p. 117.

76. Haller (A.) et Muller (Th.). — Études réfractométriques relatives à la constitution d'un certain nombre de corps organiques (*C. R.*, t. CXXVIII, 1899, p. 1370; t. CXXIX, 1899, p. 1005; t. CXXXVIII, 1904, p. 440; t. CXXXIX, 1904, p. 1180).

77. Hallwachs (W.). — Sur la réfraction des solutions (*Wied. Ann.*, t. XLVII, 1892, p. 380).

78. — Sur la réfraction et la densité des solutions étendues (*Wied. Ann.*, t. L, 1893, p. 577; t. LIII, 1894, p. 1; t. LV, 1895, p. 282; t. LXVIII, 1899, p. 1).

79. Helmholtz. — Formules de dispersion (*Pogg. Ann.*, t. CLIV, 1875. — *J. Ph.*, t. IV, 2e série, 1885, p. 216. — *Wied. Ann.*, t. XLVIII, 1893, p. 389).

80. Hess. — Sur la formule de Pulfrich relative aux mélanges de deux liquides (*Wien. Ber.*, t. CXIV, 1905, p. 1231).

81. — Id. (*Wien. Ber.*, 26 avril 1906).

82. Hibbert. — Formule entre n et d (*Phil. Mag.*, t. V, p. 40, 268. — *Ch. News*, t. LXXII, 1895, p. 154).

83. Hoëk et Oudemans. — *Pogg. Ann.*, t. CXII, 1864, p. 347.

84. Hofmann. — *Pogg. Ann.*, t. CXXXIII, 1868, p. 575.

85. Homfray (Mlle Ida-F.). — Réfraction moléculaire de quelques mélanges liquides à point d'ébullition constant (*J. ch. Soc.*, t. LXXXVII-LXXXVIII, n° 115, 1905, p. 1430).

86. — Réfraction moléculaire de la diméthylpyrone et de ses

dérivés; tétravalence de l'oxygène (*J. ch. Soc.*, id., 1905).

87. JOUST. — Mélanges d'aniline et d'alcool (*Wied. Ann.*, t. XX, n° 9, 1883, p. 56).

88. JONES (H.-C.) et GETMAN (F.-H.). — Existence d'hydrates dans les solutions aqueuses d'électrolytes concentrés (*Z. f. ph. Ch.*, t. XLIX, 1904, p. 385).

89. KANONNIKOFF. — *J. prakt. Ch.*, t. XXXI, 1885, p. 321; t. XXXII, 1885, p. 520.

90. KETTELER. — Sur la formule de dispersion (*Wied. Ann.*, t. XII, 1881, p. 481. — *Theoret. Optik*, p. 559, Braunschweig, 1885. — *Wied. Ann.*, t. XXX, 1887, p. 299).

91. — Constance du pouvoir réfringent (*Wied. Ann.*, t. XXX, 1887, p. 285).

92. — Étude expérimentale du pouvoir réfringent des liquides entre des températures très écartées (*Wied. Ann.*, t. XXXIII, 1888, p. 353; t. XXXV, 1888, p. 662).

93. KOWALSKI (J. DE) et MODZELEWSKI (J. DE). — Sur les indices de réfraction des mélanges de liquides (*C. R.*, t. CXXXIII, 1901, p. 33).

94. LANDOLT. — Formule des mélanges et indices des mélanges (*Pogg. Ann.*, t. CXVII, 1862, p. 353; t. CXXII, 1864, p. 545; t. CXXIII, 1864, 595).

95. LANDOLT et BÖRNSTEIN. — Physikalische-chemische Tabellen. Springer, Berlin, 1906.

96. LANGEVIN (P.). — Cours du Collège de France, sur la théorie des électrons, 1905 (*non publié*).

97. LAPLACE. — Formule $\frac{n^2-1}{d}$ = const. (*Traité de Mécanique céleste*, t. IV, liv. X, p. 232).

98. LE BLANC. — Étude d'Optique chimique dans ses rapports avec la théorie de la dissociation (*Z. f. ph. Ch.*, t. IV, 1889, p. 553).

99. LE BLANC et ROHLAND. — Sur l'influence de la dissociation électrolytique, de l'état d'agrégation ou du dissolvant sur le pouvoir réfringent de quelques corps (*Z. f. ph. Ch.*, t. XIX, 1896, p. 261).

100. LEDUC (A.). — Sur la conservation de l'énergie réfractive dans les mélanges d'alcool et d'eau (*C. R.*, t. CXXXIV, 1902, p. 645).

101. LORENZ. — Étude sur la dispersion (*Pogg. Ann.*, t. CXVIII,

1863, p. 111. — *Wied. Ann.*, t. XI, 1880, p. 70. — *Œuvres scientifiques*, revues et annotées par E. Valentiner, t. I, fasc. 2, 1898, p. 211 et 299).

102. LORENTZ. — Constante de réfraction déduite de la théorie électromagnétique de la lumière (*Wied. Ann.*, t. IX, 1880, p. 641).

103. LORENTZ. — Sur la théorie des électrons (*Mémoires publiés par la Société française de Physique*, rassemblés par MM. Abraham et Langevin, fasc. 1, 1905, p. 430).

104. MAGRI. — Relations entre l'indice de réfraction et la densité de l'air (*Ph. Z.*, t. VI, 1905, p. 629. — *Nuov. Cim.*, t. VII, n° 5, 1904, p. 81).

105. MARIE (C.) et MARQUIS (R.). — Propriétés de la solution de SO^4Na^2 (*C. R.*, t. CXXXVI, 1903, p. 684).

106. MOUREU (C.). — Réfraction moléculaire des composés à fonction acétylénique (*Ann. Ch. Ph.*, 8e série, t. VII, 1906).

107. MULLER (P.-Th.). — Méthode optique différentielle et applications (*Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, 1902, p. 1018).

108. NASINI et COSTA. — Sur la réfraction et la dispersion du soufre dans ses composés. (*Z. f. ph. Ch.*, [ref.], t. IX, 1892, p. 638).

109. PASCHEN. — Expériences sur la dispersion (*Wied. Ann.*, t. LIII, 1894, p. 812).

110. PICHOT. — *C. R.*, t. XLVIII, 1859.

111. POPE (J.-W.). — Constantes de réfraction des sels cristallisés (*J. ch. Soc.*, t. LXIX, 1896, p. 1530).

112. PULFRICH (C.). — Nouveau réfractomètre à réflexion totale (*Wied. Ann.*, t. XXX, 1887, p. 193, 317 et 487. — *J. Ph.*, 2e série, t. II, 1887, p. 343. — *Z. f. Inst.*, t. VIII, 1888, p. 47).

113. — Sur les propriétés réfractives des mélanges de liquides (*Z. f. ph. Ch.*, t. IV, 1889. p. 561).

114. — Réfractomètre universel (*J. Ph.*, 3e série, t. V, 1896, p. 73. — Catalogue de C. Zeiss, Iéna, 1893. — *Z. f. Inst.*, t. XVIII, 1898, p. 107).

115. RUBENS (H.). — Sur la formule de dispersion de Ketteler-Helmholtz (*Wied. Ann.*, t. LIV, 1895, p. 476).

116. — Mesures de dispersion (*Wied. Ann.*, t. XLV, 1892, p. 238; t. LI, 1894, p. 381; t. LIII, 1894, p. 267).

117. RUBENS (H.) et NICHOLS (E.-F.). — Dispersion du quartz (*Wied. Ann.*, t. LX, 1897, p. 418).

118. Rudolphi (M.). — Réfraction moléculaire de l'hydrate de chloral dans différents dissolvants (*Z. f. ph. Ch.*, t. XXXVII, 1901, p. 426).

119. Rühlmann. — *Pogg. Ann.*, t. CXXXII, 1867, p. 1 et 177.

120. Sagnac (G.). — Sur la théorie des diélectriques et la formule de Clausius (*J. Ph.*, 4e série, t. VI, 1907, p. 273).

121. Schrauf. — *Pogg. Ann.*, t. CXIX, 1863, p. 461 et 553; t. CXXVI, 1865, p. 177; t. CXXVII, 1866, p. 175 et 344.

122. Schütt. — Sur la réfraction moléculaire des composés chimiques en dissolution. Ire Partie : NaCl (*Z. f. ph. Ch.*, t. V, 1890, p. 349).

123. — IIe Partie : Bromure d'éthylène et alcool propylique (*Z. f. ph. Ch.*, t. IX, 1892, p. 351).

124. Seguin. — Expériences sur les indices de réfraction des dissolutions (*Thèse*, Paris, 17 mai 1852).

125. Siertsema. — Indices de solutions de NaCl (*Inaug. Diss.*, Groningue, 1890. — *Beibl.*, t. XIV, 1890, p. 801).

126. Simon (H.). — Rapport $\frac{e}{m}$ (*Wied. Ann.*, t. LXIX, 1899, p. 589).

127. Tutton. — Étude des pouvoirs réfringents des séléniates normaux de K, Rb, Cs, à l'état cristallisé et à l'état dissous (*J. ch. Soc.*, t. LXXI, 1897, p. 236 et 911).

128. Van Aubel. — Sur les indices de réfraction de mélanges d'aldéhyde et d'acétone avec l'eau (*J. Ph.*, 3e série, t. IV, 1895, p. 480).

129. — Sur les indices de réfraction des mélanges de liquides (*C. R.*, t. CXXXIV, 1902, p. 986).

130. — Sur l'indice de réfraction des solutions (*C. R.*, t. CXXXIX, 1904, p. 126).

131. Van der Willigen. — Réfraction et dispersion de diverses solutions (*Archives du Musée Teyler*, t. II, 1867; I, t. III, 1868; I, t. III, 1869; I, 1868, p. 74; II, 1869, p. 199, 222, 238; III, 1874, p. 15).

132. Veley (V.-H.) et Manley (J.-J.). — Quelques propriétés physiques des solutions de AzO^3H (*Proc. Roy. Soc.*, t. LXIX, 1901, p. 86).

133. — Recherches sur l'indice de réfraction de SO^4H^2 à diverses concentrations (*Proc. Roy. Soc.*, t. LXXVI, 1905, p. 469).

134. Verschaffelt. — Indices de réfraction de mélanges d'eau,

d'alcools et d'acides gras (*Bull. Ac. Sc. Belgique*, t. XXVII, 3, 1904, p. 69).

135. — Application du réfractomètre à l'étude des réactions chimiques (*Ibid.*, 1904, p. 49).

136. WALLOT (J.). — Emploi du compensateur en coin d'Arago pour la mesure des indices de réfraction des liquides (*Drude Ann.*, t. XI, 1903, p. 355).

137. — Variation de l'indice des solutions salines avec la concentration (*Drude Ann.*, t. XI, 1903, p. 593).

138. WALLOT (J.). — Forme donnée par Beer et Landolt au pouvoir réfringent spécifique (*Drude Ann.*, t. XI, 1903, p. 605).

139. WALTER (B.). — Sur les indices de réfraction des dissolutions salines très étendues des sels de même concentration moléculaire (*Wied. Ann.*, t. XXXVIII, 1889, p. 107).

140. — Sur les indices de réfraction des solutions salines (*C. R.*, t. CX, 1890, p. 708).

141. WEGNER. — Indices des solutions de sels haloïdes (*Inaug. Diss.*, Berlin, 1889. — *Beibl.*, t. XIV, 1890, p. 586).

142. WINKELMANN. — Optik : 1re édition, article de Pulfrich. 2e édition, article de Martens, 1906, p. 650).

143. WULLNER. — Indices de l'eau, glycérine, alcool, CS^2; mélanges de ces liquides; solutions de $ZnCl^2$ (*Pogg. Ann.*, t. CXXXIII, 1868, p. 1).

144. ZECCHINI (F.). — Relation entre n et d (*Gazz.*, t. XXV, 1895, p. 269).

145. — Relation entre la dissociation électrolytique et le pouvoir réfringent (*Gazz.*, t. XXXV, 1905, p. 65).

146. ZOPPELLARI. — Relation entre la dissociation électrolytique et le pouvoir réfringent; non-électrolytes en solution (*Gazz.*, t. XXXV, 1905, p. 355).

LA MÉTHODE CHRONOMÉTRIQUE APPLIQUÉE A L'ANALYSE QUANTITATIVE;

PAR M. GEORGES DENIGÈS.

Entre les réactions qu'on peut considérer comme pratiquement instantanées, telles que la plupart des doubles décompositions entre sels métalliques avec insolubilisation de certains de leurs constituants et celles qui nécessitent un temps plus ou moins long avant d'avoir atteint leur état d'équilibre (éthérification), il existe des phénomènes chimiques paraissant entrer dans les cas de sursaturation étudiés par W. Ostwald et caractérisés par l'apparition brusque d'un trouble très apparent, dans un liquide homogène, un temps variable après le mélange des générateurs de ces liquides. La formation subite d'un précipité de soufre très ténu dans la liqueur jaune qui résulte du traitement par l'acide chlorhydrique d'une solution convenablement étendue d'hyposulfite de sodium, est un exemple banal de cet ordre de phénomènes.

La brusquerie de formation du corps insoluble ainsi produit est parfois telle qu'elle rappelle un ressort tendu qui se déclenche ou encore un phénomène explosif.

On peut, fréquemment, noter la durée exacte qui sépare l'apparition du louche du moment où l'on a effectué le mélange dans lequel il devait prendre naissance. De plus, en se plaçant dans des conditions bien déterminées de température et de dilution, et entre certaines limites de concentration d'un des générateurs, l'autre restant constant, une relation peut être établie entre cette concentration et la durée d'apparition mesurée.

J'ai pensé à utiliser ces faits, connexes de celui que

Brandberg a observé au sujet de la réaction nitrique de Heller, dans la recherche clinique de l'albumine urinaire, pour instituer une nouvelle méthode d'analyse quantitative que je propose de désigner sous le nom de *méthode chronométrique*. Par sa célérité d'exécution, le peu de matériel qu'elle réclame, l'extrême simplicité de sa mise en œuvre, elle peut rendre souvent d'importants services dans l'essai rapide de certains produits; par son principe, essentiellement différent de ceux qu'on applique communément en gravimétrie et en volumétrie, elle est susceptible de permettre la détermination de substances pour lesquelles on ne connaît pas d'autres procédés d'analyse.

Je donnerai, dans ce qui va suivre, quelques exemples relatifs à certains représentants de diverses fonctions organiques pour lesquels cette méthode peut être avantageusement et parfois, même, exclusivement employée.

Pour établir un ordre dans leur description, je les examinerai en les groupant d'après la nature du réactif employé.

Les principaux réactifs dont je me suis servi dans cette étude sont :

1° Le sulfate mercurique en solution acide (HgO, 5^{g}; SO^4H^2, 20$^{cm^3}$; eau, 100$^{cm^3}$) préparé suivant les indications que j'ai données dans mes recherches *sur de nouvelles classes de combinaisons mercurico-organiques* (1);

2° Une solution d'acétate mercurique (acétate mercurique, 5^{g}; acide acétique, 1$^{cm^3}$; eau, 100$^{cm^3}$);

3° Une solution aqueuse d'aniline (aniline, 2$^{cm^3}$; eau, 100$^{cm^3}$; agiter vivement dans un flacon et filtrer).

I. — Dosages chronométriques a l'aide du sulfate mercurique.

Nous prendrons comme exemples : 1° l'acide acétonedicarbonique qui se dose à froid, en solution aqueuse;

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XVIII, novembre 1899.

2° le thiophène qui se détermine également à froid, mais en milieu méthylique; 3° l'acétone ordinaire (propanone) qui doit être titrée à l'ébullition, en milieu aqueux ou méthylique.

α. *Cas de l'acide acétone-dicarbonique.* — J'ai, autrefois, montré (1) que l'acide acétone-dicarbonique fournit, avec le sulfate mercurique, une combinaison insoluble de formule $SO^4Hg.2HgO.2C^5H^4O^5Hg$. Or, ce composé appartient au type de ceux qui viennent d'être examinés, c'est-à-dire qu'il n'apparaît pas immédiatement après le mélange de ses générateurs, mais seulement un temps plus ou moins long après ce mélange, la durée qui s'écoule depuis qu'on l'a effectué jusqu'à l'apparition d'un louche apparent étant en relation avec la concentration.

Pour effectuer, en utilisant cette propriété, le dosage de l'acide acétone-dicarbonique, on met dans un tube à essais de 15[cm]-17[cm] de longueur, sur 1[cm],5-1[cm],8 de diamètre, 5[cc] de la solution à titrer qu'on amène aisément à la température de 15° en tenant, dans le creux de la main, la partie inférieure du tube qui plonge dans le corps de la burette thermométrique à petit réservoir. Ce point atteint, on ajoute brusquement, avec un tube jaugé à insufflation (2), exactement 1[cc],5 de solution mercurique acide et on chasse le tube à essai de la main gauche, on lui imprime vivement, de la droite, cinq secousses de haut en bas, aussi longues, de la main droite, en maintenant le compte chronométrique qui l'on arrête dès que le louche se montre dans le tube à essai placé à la lumière et à 30[cm] de distance de l'œil. En se reportant à la courbe ci-dessus, on trouve aisément quelle est la proportion.

(1) Comptes rendus de la Société de biologie, 1899, p. 1.

Temps constaté en secondes.	Concentration du liquide en grammes d'acide cétonique par litre.	Temps constaté en secondes.	Concentration du liquide en grammes d'acide cétonique par litre.
1	8	18	0,16
2	4	20	0,14
3	2	22	0,12
4	1,50	23	0,10
5	1	25	0,09
6	0,75	27	0,08
7	0,50	30	0,07
8	0,45	35	0,06
9	0,40	39	0,05
10	0,35	47	0,04
11	0,30	60	0,03
12	0,25	83	0,02
14	0,20	160	0,01
16	0,18		

On peut donc effectuer ainsi des dosages d'acide acétone-dicarbonique, depuis 1^{cg} et même moins, jusqu'à 8^{g} par litre ; mais les concentrations les plus favorables pour cette sorte de titrage sont évidemment, de préférence, les plus basses.

L'acide acétone-dicarbonique étant presque toujours préparé à l'aide de l'acide citrique et, d'autre part, ayant constaté la formation du premier de ces corps dans l'électrolyse du dernier, je me suis demandé dans quelle mesure la présence de l'acide citrique pouvait modifier les résultats précédents.

Le Tableau ci-dessous résume mes déterminations sur ce point ; je le donne ici, surtout pour montrer l'influence de la composition du milieu sur les dosages chronométriques.

Doses d'acide acétone-dicarbonique par litre.	Temps constaté, en présence d'acide citrique, à la dose par litre de : 5g.	10g.	25g.	50g.	100g.
g					
0,02.....	122	115	185	»	»
0,04.....	59	72	100	»	»
0,05.....	50	58	73	128	285
0,08.....	35	39	50	85	190
0,10.....	28	31	41	67	150
0,20.....	16	18	25	38	87
0,25.....	13	15	21	28	67
0,40.....	9,5	11	15	21	49
0,50.....	8	9	11	17	37
1,00.....	5	5,25	7	10	21
2,00.....	3	3	4	6	12,5
4,00.....	2	2	3	4	9

b. Cas du thiophène. — Le thiophène fournit, en milieu méthylique, avec le sulfate mercurique, une combinaison $SO^4Hg.2HgO.C^4H^4S$ (1) qui se prête à un dosage chronométrique de ce produit dans les benzènes commerciaux. Pour cela, on prépare le réactif en mélangeant 5^{cm^3} de sulfate mercurique acide et 15^{cm^3} d'alcool méthylique pur, exempt d'acétone. 10^{cm^3} de ce mélange étant mis dans un tube à essais, on y ajoute 1^{cm^3} du benzène à essayer; on agite comme il a été indiqué plus haut pour l'acide acétone-dicarbonique, et l'on compte, au chronomètre, le temps écoulé jusqu'à l'apparition d'une opalescence légère. On se reporte ensuite au Tableau suivant :

(1) *Loc. cit.*

t, temps constaté en secondes.	Q, dose de thiophène en centigrammes par litre de benzine.	Produit Qt.
4	100	400
5	80	400
7	60	420
8	50	400
10	40	400
13	30	390
20	20	400
40	10	400
44	8	352
60	5	300
120	2	240
70	1	170

En consultant ces chiffres, moyenne d'un grand nombre d'essais, on constate qu'à partir du titre de 10^{cg} par litre, le produit Qt est sensiblement constant et égal à 400 ; les chiffres optima, pour de bonnes mesures, étant compris entre 10^{cg} et 50^{cg} de thiophène par litre; car, au delà de ces proportions, une différence de 1 ou 2 secondes conduit à un écart assez notable dans les résultats.

Par conséquent, lorsque la durée d'apparition du louche n'excédera pas 40 secondes, on pourra appliquer la formule :

$$Qt = 400, \qquad \text{d'où} \qquad Q = \frac{400}{t}.$$

Pour les dilutions inférieures à 10^{cg} par litre ou, ce qui revient au même, pour des durées supérieures à 40 secondes le calcul montre qu'on a

$$Q = \frac{400}{t} - 1{,}3.$$

Avec ces données, il sera possible d'avoir, en quelques instants, des chiffres très approchés sur la composition d'un benzène, même riche en thiophène. Il suffira, pour cela, d'ajouter aux 10^{cm^3} de réactif mercurico-méthylique une quantité de ce benzène donnant, après mélange homogène, une opalescence nette au bout d'un temps compris entre 10 et 40 secondes, temps avantageux pour la mesure, ainsi que nous l'avons vu. Avec les benzines commerciales il faut, pour arriver à ce résultat, employer de 2 à 10 gouttes de ces liquides, dont on déterminera très simplement le volume en prenant 1^{cm^3} de la benzine essayée, dans une pipette à deux traits de jauge et à pointe assez effilée, puis en faisant écouler ce volume entièrement, mais assez lentement pour pouvoir compter les gouttes qu'il fournira. Soit, par exemple, 72, le nombre de ces gouttes, dont chacune représente, par conséquent, $\frac{1}{72}$ de centimètre cube.

Supposons qu'en mettant 2 gouttes de cette benzine dans 10^{cm^3} de réactif mercurico-méthylique et agitant il se soit écoulé 15 secondes depuis l'agitation et la dissolution de la benzine, dans le réactif, jusqu'à l'apparition du trouble; on aura, pour la quantité Q de thiophène contenue dans 1^l de benzine,

$$Q = \frac{400}{15} \text{ centigrammes} \times \frac{72}{2} = 9^g,60.$$

La détermination pondérale avait fourni $9^g,45$.

Pour tous ces essais, le temps ne devra être compté qu'à partir de la solution intégrale du benzène, dans le réactif, obtenue en obturant le tube avec la pulpe du pouce et agitant vivement; il faudra, de plus, que le réactif ait une température comprise entre 18° et 20°.

c. Cas de l'acétone. — L'acétone, chauffée au bain-marie bouillant avec un grand excès de sulfate mercurique acide (10^{cg}, au plus, d'acétone pour 10^{cm^3} de réactif),

fournit la combinaison cristalline complexe

$$(2SO^4Hg.3HgO)^4.5C^3H^6O$$

suseeptible, aussi, de se prêter à un dosage chronométrique de son générateur organique.

On compte le temps à partir du moment d'immersion et, maintenant l'ébullition vive mais non tumultueuse du bain d'eau, on observe le contenu du tube jusqu'à formation d'un louche dans sa masse. On arrête alors la marche du compteur chronométrique et l'on se réfère au Tableau ci-dessous :

Concentration des solutions, en acétone, par litre.	Temps constaté en secondes.	Concentration des solutions, en acétone, par litre.	Temps constaté en secondes.
g		g	
0,02	410	0,75	98
0,03	310	0,80	97
0,04	265	0,85	96
0,05	240	0,90	94,5
0,06	215	0,95	93
0,07	200	1,00	92
0,08	185	1,25	88
0,09	175	1,50	85
0,10	163	1,75	82
0,15	148	2,00	80
0,20	128	2,25	78
0,25	122	2,50	77
0,30	117	2,75	75
0,35	114	3,00	73
0,40	109	3,25	72
0,45	107	3,50	71
0,50	105	3,75	69
0,55	102,5	4,00	68
0,60	101	4,25	67
0,65	100	4,50	65,5
0,70	99	4,75	64

Ce Tableau pourra être utilisé pour le dosage rapide de

l'acétone, dans l'urine, après distillation effectuée dans les conditions ordinaires, mais avec ce très grand avantage que 2^{cm^3} seulement suffisent pour effectuer l'opération.

En distillant même 8^{cm^3} seulement d'urine, additionnés de 2 gouttes d'acide sulfurique, et recueillant, pour effectuer le dosage chronométrique, les deux premiers centimètres cubes passés à la distillation, on a, toutes corrections faites, la dose d'acétone par litre d'urine en se référant au Tableau précédent et multipliant les chiffres lus par le coefficient 0,28.

Les variations ordinaires de la pression atmosphérique autour de 760^{mm} ne modifient pas assez sensiblement les résultats pour qu'il y ait lieu d'en tenir compte dans la pratique courante.

II. — Dosage chronométrique a l'aide de l'acétate mercurique.

Plusieurs acides organiques, notamment l'acide malonique, qui forment avec l'acétate mercurique des sels de mercure ne s'insolubilisant qu'au bout d'un certain temps, sont justiciables de la méthode chronométrique.

Pour l'acide malonique, on met, dans un tube de 16^{cm}-17^{cm} de longueur sur 16^{mm}-17^{mm} de diamètre, 5^{cm^3} de solution à doser, 2^{cm^3} d'acétate mercurique, préparé suivant la formule précédemment indiquée, et l'on opère chronométriquement à $+20°$, exactement comme il a été dit pour l'acide acétone-dicarbonique. On se reporte ensuite aux chiffres suivants :

Concentration en acide malonique par litre.	Temps en secondes.	Concentration en acide malonique par litre.	Temps en secondes.
g		g	
0,40	128	1,80	25
0,45	119	1,90	23
0,50	110	2,00	22
0,55	99	2,25	19
0,60	94	2,50	16,5
0,65	84	2,75	14,5
0,70	79	3,00	12,5
0,75	73	3,25	11
0,80	69	3,50	9,5
0,85	66	3,75	8,5
0,90	62	4,00	7,5
0,95	59	4,25	7
1,00	57	4,50	6,5
1,10	50	4,75	6
1,20	43	5	5,5
1,30	40	7,50	3
1,40	36	10	2
1,50	33	15	3
1,60	30	20	4
1,70	27		

Ces valeurs montrent que la méthode est inapplicable pour des concentrations supérieures à 10^g d'acide par litre; car, au delà de ce titre, cet acide dissout le précipité et le moment d'apparition du trouble est, proportionnellement, reculé.

III. — Dosages chronométriques a l'aide d'une solution aqueuse d'aniline.

Les aldéhydes donnent avec l'aniline, en solution aqueuse, des produits de condensation généralement insolubles et ne se formant qu'avec une certaine lenteur.

Le formol (méthanal), notamment, donne ainsi, surtout, de l'anhydroformaldéhyde-aniline ou phénylimino-

méthane $C^6H^5.N=CH^2$, ou ses polymères. Dans certaines conditions, il fournit, en outre, de la méthylènediphénylamine $(C^6H^5.NH)^2CH^2$, d'après Pratesi.

Pour appliquer l'action de l'aniline sur le formol au dosage chronométrique de ce corps, on opérera ainsi : dans un tube de 16^{cm}-17^{cm} sur 16^{mm}-17^{mm}, on met 5^{cm^3} de solution formolée, dont le titre *ne doit pas dépasser* 1^g de formol par litre. On porte le liquide à 20°, en tenant le tube dans la main, on ajoute vivement 2^{cm^3} de solution aqueuse d'aniline (*voir* p. 395), on agite et l'on compte le temps comme dans le cas du dosage de l'acide acétonedicarbonique ou de l'acide malonique. On se réfère, ensuite, au Tableau ci-après :

Temps exprime en secondes.	Dose de formol par litre.	Temps exprimé en secondes.	Dose de formol par litre.
	g		g
40	1,00	107	0,40
42	0,95	114	0,38
44,5	0,90	122	0,36
47	0,85	130	0,34
50	0,80	139	0,32
53	0,75	150	0,30
57	0,70	165	0,28
62	0,65	182	0,26
68	0,60	215	0,24
78	0,55	260	0,22
85	0,50	300	0,20
96	0,45		

Lorsqu'on veut titrer une solution de formol, il est nécessaire d'attendre 2 heures au moins, à partir du moment où elle a été diluée pour l'analyse. J'ai constaté, en effet, que de telles solutions, diluées, se polymérisent plus ou moins rapidement, selon la dilution, pour atteindre un état d'équilibre, entre le paraformol et le formol, qui, pour les solutions à 1^g par litre et au-dessous, est toujours atteint au bout de 2 heures, mais qui, pour

un titre compris entre 1^{g} et 2^{g}, nécessite 5 à 6 heures, au moins.

Ces faits sont développés à part dans un autre travail.

Il en résulte que, pour titrer un formol commercial, on opère comme suit :

Étendre 1$^{cm^3}$ de formol à titrer, à 500$^{cm^3}$ avec de l'eau *distillée;* au bout de 2 heures, opérer sur 5$^{cm^3}$ de cette solution, comme il a été dit plus haut. En se reportant au Tableau, on trouvera, par exemple, que pour le temps t, constaté dans l'expérience, correspond un titre a exprimé en centigrammes par litre de liqueur diluée, c'est-à-dire pour 2$^{cm^3}$ du produit non dilué. Pour déduire, de cette valeur, la quantité x de formol pour 100$^{cm^3}$ de produit commercial, on applique la formule

$$x = a \text{ centigrammes} \times \frac{100}{2} = \frac{a}{2} \text{ grammes}.$$

Par exemple, si $t = 68$ secondes, $a = 60$ centigrammes et

$$x = \frac{60}{2} \text{ grammes} = 30 \text{ grammes pour } 100.$$

Pour ramener ce titre, en volume, au titre pondéral y, il faudrait diviser la valeur x, ainsi trouvée, par la densité d du produit examiné

$$y = \frac{a}{2d} \text{ grammes}.$$

Dans l'exemple choisi, si $d = 1{,}020$, on obtient

$$y = \frac{30}{1{,}020} \text{ grammes} = 29^{g},4 \text{ pour } 100.$$

SUR DES PRODUITS DE CONDENSATION DES ÉTHERS MÉSOXALIQUE ET OXALACÉTIQUE AVEC LES ÉTHERS CYANACÉTIQUES;

PAR M. CH. SCHMITT.

Historique.

Jusqu'à ces dernières années, on ne connaissait, pour préparer les éthers mésoxaliques, que deux procédés qui ne permettaient d'obtenir ces corps qu'avec de très faibles rendements.

Conrad et Brückner (1) en avaient retiré une petite quantité de la distillation de l'éther acétylbromotartronique, et Petrief (2) de l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent de l'acide mésoxalique obtenu en partant de l'alloxane.

MM. L. Bouveault et A. Wahl (3) appliquèrent aux éthers maloniques la méthode qui leur avait permis d'arriver au dicétobutyrate d'éthyle en partant de l'éther acétylacétique. Les éthers maloniques sodés, en solution alcoolique, donnent par action du nitrite de méthyle des éthers nitrosomaloniques dont le groupe isonitrosé est facilement saponifié au moyen du peroxyde d'azote.

En 1905, nous (4) avons fait connaître le mode de préparation que nous décrivons plus loin et, presque en même temps, Richard Sydney Curtiss (5) indiquait un

(1) CONRAD et BRÜCKNER, *Ber. d. D. Chem. Ges.*, t. XXIV, p. 3000.

(2) PETRIEF, *J. Russ. Chem. Ges.*, t. X, p. 75.

(3) L. BOUVEAULT et A. WAHL, *Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 1221, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 963.

(4) CH. SCHMITT, *Comptes rendus*, t. CXL, p. 1400.

(5) RICHARD SYDNEY CURTISS, *American Chem. J.*, t. XXXIII, 1905, p. 603.

procédé qui ne diffère du nôtre que par la manière de préparer les vapeurs nitreuses. Il s'adressait à l'acide nitrique et à l'acide arsénieux, alors que nous avions eu recours à l'acide sulfurique et au nitrite de soude.

Préparation des éthers mésoxaliques.

Nous avons préparé ces éthers avec un rendement de 65 pour 100 environ, en faisant passer un courant de vapeurs nitreuses bien desséchées sur les éthers maloniques correspondants en dissolution dans l'éther additionné d'anhydride acétique.

Les vapeurs nitreuses étaient obtenues par décomposition du sulfate acide de nitrosyle par l'eau. Le sulfate acide de nitrosyle provenait de l'action du nitrite de soude desséché à 120° sur l'acide sulfurique concentré. Pour éviter un dégagement immédiat de vapeurs nitreuses, il est de toute nécessité d'abaisser fortement la température de l'acide par un séjour assez long dans un mélange de glace et de sel et d'introduire ensuite le nitrite par petites quantités en agitant continuellement.

Les proportions à employer sont les suivantes :

Nitrite de soude, 40^g;

Acide sulfurique concentré, 100^g.

Pour transformer 100^g de malonate d'éthyle en mésoxalate, il faut au moins 1000^g de nitrite et 2500^g d'acide sulfurique.

La préparation demande 2 à 3 jours.

L'appareil se compose d'un ballon de 2^l dans lequel on a introduit le mélange dont il vient d'être parlé et qui est maintenu dans la glace. Il est muni d'un bouchon paraffiné percé de trois trous; l'un porte un tube de sûreté contenant de l'acide sulfurique, l'autre un entonnoir à robinet qui permettra de faire tomber l'eau goutte à goutte, et le troisième fait communiquer le ballon, par l'intermé-

diaire d'un tube recourbé deux fois à angle droit, avec un flacon vide où se condenseront l'acide sulfurique et le sulfate de nitrosyle entraînés. A la suite, on place une colonne de ponce chargée d'anhydride phosphorique, qui desséchera les gaz avant leur passage dans la solution d'éther malonique.

Le ballon, qui contient ce dernier corps, est muni d'un réfrigérant ascendant pour condenser l'éther qui entre en une assez vive ébullition, dès que la réaction est amorcée.

La grande difficulté de cette opération est d'obtenir un dégagement régulier de vapeurs nitreuses. Les premières gouttes d'eau tombant sur le sulfate de nitrosyle amènent une absorption, puis subitement la décomposition s'opère, des vapeurs nitreuses se dégagent en abondance en soulevant toute la masse qui arrive quelquefois à obstruer le tube de dégagement. Il est presque impossible de modérer la réaction même en refroidissant énergiquement par l'addition de glace et de sel. Cependant, on remplace avantageusement l'eau pure par une solution saturée de nitrite de soude, jusqu'au moment où l'on n'a plus à craindre une production de vapeurs par trop rapide.

La solution de malonate (100^{g}), dans l'anhydride acétique (80^{g}) et l'éther (80^{g}), se colore en vert foncé dès les premières bulles. Au bout d'un certain temps, la température s'élève, le ballon se remplit d'abondantes vapeurs nitreuses, en même temps que le liquide prend une teinte jaune faible. A la fin de la réaction, la masse se recolore en vert puis en bleu foncé.

La réaction terminée, la liqueur est soumise à la distillation dans le vide. Il se dégage immédiatement, à la température ordinaire, des vapeurs nitreuses, puis, vers 60°-70°, sous 35^{mm} à 25^{mm}, passent de l'anhydride et de l'acide acétique; vers 90°, sous la même pression, distille le malonate d'éthyle qui n'a pas été complètement trans-

formé. Enfin le thermomètre monte progressivement de 95° à 135°, sous 25^{mm}, et une huile visqueuse, jaune verdâtre, vient se déposer dans le tube de dégagement, qu'il est nécessaire de chauffer pour éviter une obstruction.

L'huile, abandonnée à elle-même, cristallise peu à peu et les cristaux, purifiés par cristallisations dans l'alcool, l'éther ou la benzine, donnent rapidement l'éther mésoxalique ou plutôt son hydrate.

Quand dans la distillation on dépasse la température de 135°, on voit la pression tomber brusquement par suite du dégagement d'un gaz incombustible et insoluble dans les alcalis, constitué par conséquent par l'azote. Il passe de nouvelles quantités de mésoxalate, mais on n'a aucun intérêt à continuer la distillation. Le contenu du ballon commence à se charbonner et le produit se souille de substances résineuses qui gênent considérablement l'extraction des dernières portions de mésoxalates. Il vaut mieux reprendre le résidu par l'éther qui, après évaporation, fournit une nouvelle cristallisation du corps cherché. Quant aux impuretés ne cristallisant pas et ne distillant pas dans le vide, elles représentent environ 20 pour 100 de l'éther malonique employé.

Propriétés des éthers mésoxaliques.

I. — Mésoxalate de méthyle.

L'hydrate de l'éther diméthylique de l'acide mésoxalique

$$CO^2CH^3 - C(OH)^2 - CO^2CH^3,$$

obtenu comme il vient d'être indiqué, cristallise en prismes volumineux fondant à 81°-82° et bouillant à 110°-115° sous 20^{mm}. Il est soluble dans la plupart des dissolvants organiques tels que l'éther, l'alcool, le chloroforme, la benzine, l'acétone.

Il est identique avec le mésoxalate de méthyle préparé par les autres procédés dont il a été question. Pour vérifier cette identité, nous avons préparé sa phénylhydrazone.

Phénylhydrazone du mésoxalate de méthyle

$$\begin{array}{l} CO^2CH^3 \\ | \\ C = N - NH\,C^6H^5 \\ | \\ CO^2CH^3 \end{array}$$

Nous avons placé, dans un petit ballon, et abandonné à la température du laboratoire, 5^g d'éther mésoxalique et 3^g de phénylhydrazine dissous dans 40^{cm^3} d'acide acétique étendu à 1 pour 100. Après 24 heures, nous avons essoré le magma cristallin qui s'était formé et nous avons obtenu, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, des aiguilles très fines de coloration jaunâtre fondant à 62°, c'est-à-dire au même point que celles obtenues indirectement par O. Pechman (1), par action du diazométhane sur la phénylhydrazone de l'éther acide de l'acide mésoxalique

$$C^6H^5NH - N = C\begin{array}{l}\diagup CO^2CH^3 \\ \diagdown CO^2H\end{array} + CH^2N^2$$

$$= C^6H^5NH - N = C\begin{array}{l}\diagup CO^2CH^3 \\ \diagdown CO^2CH^3\end{array} + N^2.$$

La phénylhydrazone du mésoxalate de méthyle est facilement soluble dans l'alcool et l'acide acétique, difficilement soluble dans l'éther, l'eau bouillante et les liqueurs alcalines étendues.

L'acide sulfurique la dissout en se colorant en jaune.

(1) V. Pechmann, *Deutsch. chem. Ges.*, t. XXV, p. 184; t. XXVIII, p. 858. Cet éther acide avait été obtenu par R. Meyer (*Deutsch. chem. Ges.*, t. XXIV, p. 1241), en traitant par l'iodure de méthyle le sel d'argent de la phénylhydrazone de l'acide mésoxalique. *Voir* aussi E. Fisher et Elbers, *Deutsch. chem. Ges.*, t. XXVII, p. 578, et *Liebigs Ann.*, t. CCVII, p. 355.

Chauffée avec de la soude à 10 pour 100, puis traitée par l'acide sulfurique étendu, elle donne la phénylhydrazone de l'éther acide

$$C^6H^5NH - N = C\begin{matrix}\diagup CO^2CH^3\\ \diagdown CO^2H\end{matrix},$$

qui fond à 125°-126°.

Si l'on prolonge l'action des alcalis, la solution de jaune qu'elle était primitivement devient rouge et met en liberté, par addition d'un acide, l'hydrazone de l'acide mésoxalique

$$C^6H^5NH - N = C\begin{matrix}\diagup CO^2H\\ \diagdown CO^2H\end{matrix},$$

fondant à 163°-164°, comme l'avaient signalé V. Pechman, E. Fisher et Elbert, C. Bulow et E. Hailir (1), C. Bulow et Ganghofer (2).

II. — Mésoxalate d'éthyle.

Cet éther, préparé par notre procédé, distille entre 125°-130° sous 30^{mm}, entre 106°-107° sous 20^{mm}. Après cristallisation dans le chloroforme ou l'acétone, il se présente, sous forme de petits prismes fondant à 57°, comme le mésoxalate d'éthyle préparé par les procédés cités à propos de son homologue méthylique, et par celui de MM. L. Bouveault et A. Wahl (3).

Condensation des éthers mésoxaliques avec les éthers cyanacétiques en présence de pipéridine.

L'étude de l'action condensante des bases organiques a fait, en 1904, l'objet d'un très important travail d'ensemble de E. Knoevenagel. On trouvera, dans le Mémoire

(1) C. Bulow et E. Hailir, *Deutsch. chem. Ges.*, t. XXXV, p. 915.
(2) C. Bulow et Ganghofer, *Deutsch. chem. Ges.*, t. XXXVII, p. 417.
(3) L. Bouveault et A. Wahl, *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 964.

de l'auteur, une bibliographie très complète de la question (1).

Nous ne retiendrons ici que les résultats obtenus par Komppa (2). Ils ont trait aux condensations de l'acétone avec les éthers cyanacétiques en présence de pipéridine ou de diéthylamine, condensations qui l'ont amené à deux classes de corps tels que les suivants :

1° L'éther diméthylméthylènecyanacétique

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!\rangle C = C\langle\!\!\begin{matrix}CN\\CO^2C^2H^5\end{matrix},$$

fondant à 28° et bouillant à 108° sous 10^{mm};

2° L'éther dicyano-2.4-diméthyl-3.3-glutarique

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!\rangle C\langle\!\!\begin{matrix}CH\,CN\,CO^2C^2H^5\\CH\,CN\,CO^2C^2H^5\end{matrix},$$

fondant à 54° et bouillant à 186°-188° sous 10^{mm}.

Comme on le verra dans la suite, nous avons également obtenu deux sortes de corps absolument comparables, en mettant en présence de pipéridine les éthers mésoxaliques qui renferment une fonction cétone et les éthers cyanacétiques qui contiennent un groupe — CH^2 négatif.

C'est ainsi que nous avons obtenu le *cyanoéthylène tricarboxylate d'éthyle,* qui correspond à l'*éther diméthylméthylènecyanacétique;* tous deux résultent d'une condensation, molécule à molécule, des deux corps mis en contact, suivant les équations similaires :

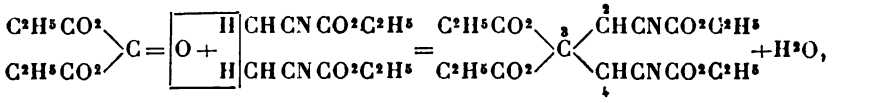
$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!\rangle C = \boxed{O + H^2} C\langle\!\!\begin{matrix}CN\\CO^2C^2H^5\end{matrix} = H^2O + \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!\rangle C = C\langle\!\!\begin{matrix}CN\\CO^2C^2H^5\end{matrix},$$

$$\begin{matrix}C^2H^5CO^2\\C^2H^5CO\end{matrix}\!\!\rangle C = \boxed{O + H^2} C\langle\!\!\begin{matrix}CN\\CO^2C^2H^5\end{matrix} = H^2O + \begin{matrix}C^2H^5CO^2\\C^2H^5CO^2\end{matrix}\!\!\rangle C = C\langle\!\!\begin{matrix}CN\\CO^2C^2H^5\end{matrix}.$$

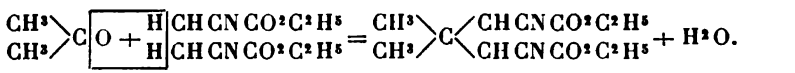
De même à l'*éther diméthylméthylènedicyanacétique*

(1) E. Knœvenagel, *Deutsch. chem. Ges.*, t. XXXVII, p. 4461.
(2) G. Komppa, *Deutsch. chem. Ges.*, t. XXXIII, p. 3530.

correspond l'*éther diéthylique de l'acide dicyano-2.4-dicarboxylate d'éthyle-3.3-glutarique* résultant de l'union de 2^{mol} de cyanacétate avec 1^{mol} de mésoxalate



comme l'éther dicyano-2.4-diméthyl-3.3-glutarique résulte de la combinaison de 2^{mol} de cyanacétate avec 1^{mol} d'acétone

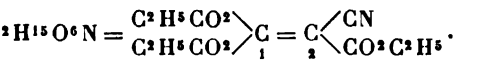


Nos composés éthyléniques présentent encore ceci de commun avec les produits de Komppa, à savoir qu'ils ne réduisent pas le permanganate de potasse et qu'ils ne fixent pas le brome.

Ils en diffèrent toutefois en ce que les premiers donnent, quand on essaie de les saponifier, de l'acide diméthylacrylique, d'ailleurs avec un rendement de 10 pour 100 seulement, alors que nos composés nous ont conduit à de nouveaux produits de condensation très complexes.

I. — Condensation du cyanacétate d'éthyle et du mésoxalate d'éthyle.

Formation du cyanoéthylènetricarboxylate d'éthyle



Syn. : Tricarboxéthyl-1.1.2-cyan.-2-éthylène.

On place dans un ballon 17^{g} de mésoxalate d'éthyle, 12^{g} de cyanacétate d'éthyle et 20 gouttes de pipéridine. On laisse en contact 7 jours à la température ordinaire, puis on porte 10 heures au bain-marie. Les cristaux de mésoxalate se dissolvent peu à peu et la solution, d'abord

incolore, passe au jaune puis au brun clair et finalement, après action de la chaleur, elle devient presque noire. On distille le liquide dans le vide. Sous 12^{mm}-15^{mm} il passe d'abord, entre 100°-110°, du cyanacétate d'éthyle bouillant à 207° sous 760^{mm}; puis, entre 110°-140°, une très petite quantité de mésoxalate d'éthyle n'ayant pas réagi; enfin, entre 160° et 190°, un liquide visqueux qu'une nouvelle distillation permet d'obtenir très pur. Il bout alors à 173°-174° sous 12^{mm}. Placé dans un mélange réfrigérant, il se prend en une masse cristalline de consistance mielleuse, qu'on étend sur de la porcelaine poreuse et qu'on fait cristalliser dans l'alcool et dans l'acétone lorsqu'elle est suffisamment sèche.

Le corps solide qu'on obtient fond à 25°-26°. Il répond à la formule

$$\begin{matrix} C^2H^5CO^2 \\ C^2H^5CO^2 \end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\!\begin{matrix} CN \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix}.$$

Analyse :

I. Subst. $0^g,2691$; H^2O $0^g,1367$; CO^2 $0^g,5286$.
II. Subst. $0^g,2898$; H^2O $0^g,1449$; CO^2 $0^g,5663$.

Dosage d'azote :

I. Subst. $0^g,4174$; press. $746^{mm},5$; temp. 15°; vol. d'Az $20^{cm^3},5$.
II. Subst. $0^g,2782$; press. 763^{mm}; temp. 15°; vol. d'Az $12^{cm^3},6$.

Soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{12}H^{15}O^6N$.
C.....	53,56	53,28	53,5
H.....	5,64	5,55	5,6
N.....	5,59	5,24	5,2

La détermination du poids moléculaire a été faite par

la méthode cryoscopique :

Substance.....	$1^{g},6204$
Poids de benzène.....	$47^{g},045$
Point de congélation du benzène.....	5°,43
Point de congélation de la dissolution..	4°,82
Abaissement du point de congélation ..	0°,61

Poids moléculaire trouvé : 276; calculé : 269.

II. — CONDENSATION DU MÉSOXALATE D'ÉTHYLE AVEC UN EXCÈS DE CYANACÉTATE DE MÉTHYLE.

Cette condensation fournit l'éther diméthylique de l'acide dicyano-2.4-dicarboxylate d'éthyle-3.3-glutarique

$$C^{16}H^{18}N^{2}O^{8} = \begin{matrix} C^{2}H^{5}CO^{2} \\ C^{2}H^{5}CO^{2} \end{matrix} \!\!>\!\! C^{3} \!\!<\!\! \begin{matrix} {}^{2}CH\,CN\,CO^{2}CH^{3} \\ {}^{4}CH\,CN\,CO^{2}CH^{3} \end{matrix},$$

et on la réalise comme il a été dit à propos du cyano-éthylènetricarboxylate d'éthyle, mais en employant 2^{mol} d'éther cyanacétique au lieu d'une. La réaction est plus longue et ce n'est qu'au bout de 15 jours qu'on commence à voir apparaître, à la température ordinaire, de petites aiguilles fines. Pour obtenir une condensation complète des corps mis en présence, il faut, à diverses reprises, porter 1 heure au bain-marie, abandonner quelques jours en flacons bien bouchés et recueillir les cristaux formés. On ne peut en une seule fois obtenir une grande quantité de substance, quel que soit le temps qu'on laisse les corps en contact.

Le dicyano-2.4-dicarboxylate d'éthyle-3.3-glutarate de méthyle fond à 103°.

Il est peu soluble dans l'éther et l'alcool froid, beaucoup plus soluble dans l'alcool bouillant et dans la benzine.

Il est soluble dans les alcalis et l'ammoniaque, mais il

donne naissance à de nouveaux dérivés en présence de ces réactifs.

Analyse :

I. Subst. $0^{g},1907$; $H^{2}O$ $0^{g},0875$; CO^{2} $0^{g},3532$.
II. Subst. $0^{g},1554$; $H^{2}O$ $0^{g},0772$; CO^{2} $0^{g},2894$.

Dosage d'azote :

I. Subst. $0^{g},2532$; press. $767^{mm},6$; temp. 16°; vol. d'Az $17^{cm^{3}},3$.
II. Subst. $0^{g},1591$; press. $771^{mm},5$; temp. 16°; vol. d'Az $10^{cm^{3}},8$.

Soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{15}H^{16}N^{2}O^{6}$.
C.....	50,50	50,77	50,84
H.....	5,09	5,51	5,08
N.....	7,91	7,95	7,9

La détermination du poids moléculaire a été faite par la méthode cryoscopique :

Substance.....	$0^{g},6685$
Poids de benzène.....	$37^{g},718$
Point de congélation du benzène.....	$5^{g},36$
Point de congélation de la dissolution..	5°,12
Abaissement du point de congélation...	0°,24

Poids moléculaire trouvé : 357; calculé : 354.

Action de l'ammoniaque. — 5^{g} de cet éther que nous appellerons, pour simplifier, *dicyanodicarboxéthyle-glutarate de méthyle* sont dissous dans $10^{cm^{3}}$ d'ammoniaque concentrée. Au bout de quelques heures, on étend d'eau et l'on ajoute un léger excès d'acide sulfurique étendu. On constate un dégagement d'acide carbonique et une couche huileuse ne tarde pas à se rassembler à la partie inférieure du vase; au bout de 24 heures, elle s'est prise en une masse qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant et dans la benzine.

Le point de fusion de ce corps, qui répond à la formule $C^{23}H^{25}N^3O^{11}$, est 105°.

Analyse :

I. Subst. 0ᵍ,1409; CO^2 0ᵍ,2815; H^2O 0ᵍ,0638.
II. Subst. 0ᵍ,1092; CO^2 0ᵍ,2191; H^2O 0ᵍ,0488.

Dosage d'azote :

I. Subst. 0ᵍ,1716; press. 760ᵐᵐ; temp. 16°; vol. d'Az 12ᶜᵐ³,7.
II. Subst. 0ᵍ,1894; press. 757ᵐᵐ; temp. 16°; vol. d'Az 13ᶜᵐ³,7.

Soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{23}H^{25}N^3O^{11}$.
C.....	54,48	54,78	54,87
H.....	5,02	5,06	4,97
N.....	8,41	8,32	8,34

Détermination du poids moléculaire.

Substance.....	0ᵍ,811
Poids de benzène.....	76ᵍ,907
Point de congélation du benzène.....	5°,56
Point de congélation de la dissolution...	5°,46
Abaissement du point de congélation...	0°,10

Poids moléculaire trouvé : 516; calculé : 519.

La liqueur acide, dont on a retiré le composé en $C^{23}H^{25}N^3O^{11}$, cède à l'éther un liquide distillant vers 200° à la pression ordinaire et constitué par du cyanacétate de méthyle, qui semble avoir pris naissance dans la réaction suivante :

$$2\,C^{15}H^{18}N^2O^8 + H^2O = C^{23}H^{25}N^3O^{11} + CH^2CN\,CO^2CH^3 + CO^2 + 2\,CH^3OH.$$

L'ammoniaque n'a donc agi que comme alcali. Il semble que, dans une première phase, l'éther dicyanodicarbonéthyleglutarate de méthyle a été dédoublé en éther cya-

noéthylènetricarbonique et en cyanacétate de méthyle,

$$(C^2H^5CO)^2C = (CHCNCO^2CH^3)^2$$
$$= (C^2H^5CO^2)^2C = CCNCO^2CH^3 + CH^2CNCO^2CH^3,$$

et que cet éther cyanoéthylènetricarbonique $C^{11}H^{13}O^6N$ s'est combiné à 1^{mol} d'éther dicyanodicarboxéthylglutarate de méthyle non altérée, combinaison accompagnée de l'élimination de 2^{mol} d'alcool et de 1^{mol} d'acide carbonique :

$$C^{11}H^{13}O^6N + C^{15}H^{18}N^2O^8 + H^2O$$
$$= C^{23}H^{25}N^3O^{11} + CO^2 + 2CH^3OH.$$

Action de la potasse alcoolique. — On traite 10^g d'éther dicyanodicarboxéthylglutarate de méthyle par 50^{cm^3} de potasse alcoolique à 10 pour 100. On laisse en contact une demi-heure à la température ordinaire, en agitant de temps en temps. Quand tout est dissous, on étend d'eau et l'on ajoute un léger excès d'acide sulfurique. L'huile qui se rassemble au fond du récipient prend, au bout de quelques heures, une consistance mielleuse. On l'étale sur une lame de porcelaine poreuse, qui est abandonnée dans le vide sur l'acide sulfurique. Après cette dessiccation, la masse devenue ferme est dissoute dans l'alcool et donne, par cristallisation, un corps fondant à 116°. Ce corps est très instable et perd de l'acide carbonique à la température ordinaire. Il s'obtient toujours en très petite quantité.

L'analyse lui assigne la formule centésimale

$$C^{22}H^{23}N^3O^{11}.$$

Analyse :

I. Subst. $0^g,1184$; CO^2 $0^g,2279$; H^2O $0^g,0485$.
II. Subst. $0^g,154$; CO^2 $0^g,299$; H^2O $0^g,0633$.

Dosage d'azote :

Subst. $0^g,0783$; press. $761^{mm},8$; temp. 20°; vol. d'Az $5^{cm^3},6$.

Soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{22}H^{23}N^3O^{11}$.
C.....	52,49	52,22	52,27
H.....	4,55	4,57	4,55
N.....	8,12	»	8,31

Ce corps ne diffère de l'éther obtenu par l'action de l'ammoniaque sur le dicyanodicarboxéthylglutarate de méthyle que par CH^2 en moins, ce qui correspond à une perte d'alcool méthylique sous l'action d'un réactif hydratant :

$$C^{23}H^{25}N^3O^{11} + H^2O = CH^3OH + C^{22}H^{23}N^3O^{11}.$$

Action de l'acide chlorhydrique gazeux. — Nous espérions, en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux sur l'éther dicyané en solution dans l'alcool, obtenir la transformation des groupes cyanés —CN en groupes éthers $-CO^2C^2H^5$. Nous n'y sommes pas parvenu. La plupart du temps nous n'avons obtenu qu'une huile incristallisable et se décomposant par distillation dans le vide. Le nombre des composés qui prennent naissance est probablement assez considérable. Outre la transformation que nous recherchions, se produisent sans doute des saponifications et des condensations du même genre que celles que nous avons rencontrées à propos de l'action de l'ammoniaque et de la potasse.

Dans un seul cas, nous avons obtenu un corps complexe en $C^{24}H^{31}N^3O^{12}$ en opérant de la façon suivante :

10^g de dicyanodicarboxéthylglutarate de méthyle sont dissous dans 50^{cm^3} d'alcool à 85°. On y fait passer, pendant 1 heure, un courant d'acide chlorhydrique bien sec. Au bout de ce temps, on chasse au bain-marie la plus grande partie de l'acide chlorhydrique et l'on abandonne à la cristallisation. On sépare les cristaux qui se forment,

on les essore et on les lave à l'éther. On les purifie par cristallisations successives dans l'alcool, l'acétone et la benzine.

Ils fondent à 90°, sont très solubles dans l'acétone et le chloroforme, un peu moins dans l'alcool, peu dans l'éther, insolubles dans la ligroïne et le toluène.

Il se produit en outre dans la réaction un composé fondant vers 150°, mais en quantité insuffisante pour qu'on puisse en faire l'analyse.

Analyse :

I. Subst. $0^g,1829$; CO^2 $0^g,3475$; H^2O $0^g,0912$.
II. Subst. $0^g,2300$; CO^2 $0^g,4401$; H^2O $0^g,1159$.

Dosage d'azote :

I. Subst. $0^g,3221$; press. $752^{mm},7$; temp. 17°; vol. d'Az $20^{cm^3},5$.
II. Subst. $0^g,1867$; press. 751^{mm}; temp. 20°; vol. d'Az 13^{cm^3}.

Soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour $C^{24}H^{31}N^3O^{12}$.
	I.	II.	
C.....	51,72	52,16	52,07
H.....	5,58	5,55	5,6
N.....	7,88	7,73	7,59

Détermination du poids moléculaire. — La méthode cryoscopique a conduit aux résultats suivants :

Substance.....	$1^g,4973$
Poids de benzène.....	$70^g,818$
Point de congélation du benzène.....	5°,32
Point de congélation de la dissolution..	5°,13
Abaissement du point de congélation...	0°,19

Poids moléculaire trouvé : 545; calculé : 553.

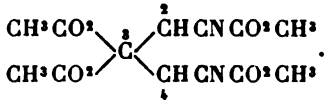
La formule brute qui rend compte de la réaction est la suivante :

$$2\,C^{13}H^{18}N^2O^8 + 5\,H^2O = C^{24}H^{31}N^3O^{12} + 3\,CO^2 + 3\,CH^3OH + NH^3.$$

2^{mol} de dicyanopropane tétracarbonique se sont condensées avec élimination d'acide carbonique et d'alcool méthylique.

III. — Condensation du mésoxalate de méthyle avec un excès de cyanacétate de méthyle.

On obtient ainsi, en employant 6^g de mésoxalate de méthyle, 8^g de cyanacétate de méthyle et 15 gouttes de pipéridine, le *dicyano-2.4-dicarboxyméthyle-3.3-glutarate de méthyle :*



Ce corps fond à 120°, il est soluble dans l'alcool, le chloroforme, la benzine et surtout dans l'acétone; très peu soluble dans l'éther, insoluble dans la ligroïne et le toluène.

Analyse :

Subst. $0^g,293$; CO^2 $0^g,515$; H^2O $0^g,114$.

Dosage d'azote :

Subst. $0^g,1884$; press. $753^{mm},9$; temp. 20°; vol. d'Az $14^{cm^3},4$.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^{14}N^2O^8$.
C.....	47,92	47,9
H.....	4,32	4,3
N.....	8,65	8,6

Action de l'acide chlorhydrique. — L'acide chlorhydrique, réagissant dans les conditions décrites à propos du propane-1.4-dicyano-3.3-dicarboxylate d'éthylegluturate de méthyle, mène à un corps de formule centésimale

$C^{20}H^{21}N^{3}O^{11}$, se formant toujours en très petite quantité, très soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'acétone, et fondant à 115°.

Analyse :

I. Subst. 0ᵍ,0919; CO^{2} 0ᵍ,169; $H^{2}O$ 0ᵍ,0357.
II. Subst. 0ᵍ,1626; CO^{2} 0ᵍ,2984; $H^{2}O$ 0ᵍ,0621.

Dosage d'azote :

I. Subst. 0ᵍ,128; press. 744ᵐᵐ; temp. 17°; vol. d'Az 10ᶜᵐ³.
II. Subst. 0ᵍ,1276; press. 761ᵐᵐ; temp. 14°; vol. d'Az 9ᶜᵐ³,5.

Soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{20}H^{21}N^{3}O^{11}$.
C	50,03	50,04	50,10
H	4,31	4,24	4,38
N	8,8	8,7	8,74

On se rappelle qu'en partant de l'éther mixte de l'acide dicyané, on avait, par action de l'acide chlorhydrique, un composé en

$$C^{24}H^{31}N^{3}O^{12}.$$

On devrait avoir une réaction parallèle avec l'éther méthylique et à l'équation

$$2\,C^{15}H^{18}N^{2}O^{8} + 5\,H^{2}O = C^{24}H^{31}N^{3}O^{12} + 3\,CO^{2} + 3\,CH^{3}OH + NH^{3}$$

devrait correspondre la suivante :

$$2\,C^{13}H^{14}N^{2}O^{8} + 5\,H^{2}O = C^{20}H^{23}N^{3}O^{12} + 3\,CO^{2} + 3\,CH^{3}OH + NH^{3}.$$

Or le composé qui nous occupe a pour formule centésimale $C^{20}H^{21}N^{3}O^{11}$. Il ne diffère de $C^{20}H^{23}N^{3}O^{12}$ que par 1ᵐᵒˡ d'eau en moins. Il est permis d'admettre, étant donnée l'impossibilité de graduer l'action de l'acide chlorhydrique, que cette différence provient d'une hydratation moins complète de la fonction nitrile et que, dans

le premier cas, l'un des groupes nitriles — CN a été transformé en — $CONH^2$ alors qu'ici ce groupe a été respecté. 4^{mol} d'eau seulement sont entrées en jeu au lieu de 5^{mol} :

$$2\,C^{13}H^{14}O^8N^2 + 4\,H^2O = C^{20}H^{21}N^3O^{11} + 3\,CO^2 + 3\,CH^3OH + NH^3.$$

Nous n'avons pu éclaircir ce point, faute d'une quantité suffisante de matière. Les rendements sont toujours excessivement faibles.

IV. — Condensation du mésoxalate de méthyle avec un excès de cyanacétate d'éthyle.

Dicyano-2.4-dicarboxyméthyle-3.3-glutarate d'éthyle

$$C^{15}H^{18}N^2O^8 = \begin{matrix} CH^3CO^2 \\ CH^3CO^2 \end{matrix}\!\!>\!C^3\!<\!\begin{matrix} {}^2CH\,CN\,CO^2C^2H^5 \\ {}^4CH\,CN\,CO^2C^2H^5 \end{matrix}.$$

Ce corps isomère du propane dicyano-2.4-dicarboxyéthyle-3.3-glutarate de méthyle s'obtient par la méthode générale.

Il fond à 73° et il est soluble dans la plupart des dissolvants organiques, à l'exception de la ligroïne. Il donne à l'analyse les résultats suivants :

Analyse :

I. Subst. $0^g,1221$; CO^2 $0^g,2288$; H^2O $0^g,0565$.
II. Subst. $0^g,1079$; CO^2 $0^g,2013$; H^2O $0^g,0526$.

Dosage d'azote :

I. Subst. $0^g,1157$; press. 761^{mm}; temp. 17°; vol. d'Az 8^{cm^3}.
II. Subst. $0^g,0694$; press. 761^{mm}; temp. 16°; vol. d'Az $4^{cm^3},7$.

Soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour $C^{15}H^{18}N^2O^8$.
	I.	II.	
C.....	51,09	50,87	50,84
H.....	5,13	5,41	5,08
N.....	8,07	7,92	7,9

Condensation de l'éther oxalacétique avec l'éther cyanacétique.

Préparation du cyanopropène tricarboxylate d'éthyle

$$C^{13}H^{17}O^6N = \begin{matrix} CH^2 & - & C & = & C & - & CN \\ {\scriptstyle 1}| & & {\scriptstyle 2}| & & {\scriptstyle 3}| & & \\ CO^2C^2H^5 & & CO^2C^2H^5 & & CO^2C^2H^5 & & \end{matrix}.$$

Syn. : 3-cyanoaconitate d'éthyle.

Nous avons mis en présence, dans les conditions déjà décrites ci-dessus à propos des éthers mésoxaliques, 30^g d'oxalacétate d'éthyle, 20^g de cyanacétate d'éthyle et 5 gouttes de pipéridine. Contrairement à ce qui s'est passé dans les opérations précédentes, aucune réaction n'a paru se produire à la température ordinaire. Au bout de quelques jours de contact, aucun dépôt ne s'étant formé, le mélange a été porté 12 heures au bain-marie, puis abandonné à nouveau à la température du laboratoire. Huit jours après on a recueilli par essorage les aiguilles cristallines qui s'étaient formées au sein du liquide et qui, purifiées par cristallisation dans la benzine, fondent à 75°.

Les eaux mères distillées laissent passer, entre 190° et 230° sous 20^{mm}, une huile jaunâtre très visqueuse qui, par refroidissement, se prend en une masse cristalline qui fournit une nouvelle quantité de corps fondant à 75°.

Ce corps répond à la formule centésimale $C^{13}H^{17}O^6N$, et, bien que ne fixant pas le brome et ne décolorant pas le permanganate de potasse, nous pouvons admettre qu'il possède très probablement la constitution d'un dérivé cyané de l'éther aconitique. Il a pris naissance dans la réaction suivante :

$$\begin{matrix} CH^2 & - & C & = & \boxed{O\ H^2} & - & C & - & CN \\ | & & | & & & & | & & \\ CO^2C^2H^5 & & CO^2C^2H^5 & & & & CO^2C^2H^5 & & \end{matrix} + \quad = \quad \begin{matrix} CH^2 & - & C & = & C & - & CN \\ | & & | & & | & & | & & \\ CO^2C^2H^5 & & CO^2C^2H^5 & & CO^2C^2H^5 & & & & \end{matrix}.$$

Analyse :

I. Subst. $0^g,119$; CO^2 $0^g,2405$; H^2O $0^g,060$.

II. Subst. $0^g,2045$; CO^2 $0^g,4138$; H^2O $0^g,1186$.

Dosage d'azote :

Subst. $0^g,1303$; press. 758^{mm}; temp. 21°; vol. d'Az $5^{cm^3},8$.

Soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour $C^{12}H^{11}O^6N$.
	I.	II.	
C.....	55,02	55,16	55,12
H.....	6,07	6,04	6
N.....	5,01	»	4,97

Détermination du poids moléculaire.

Substance.....	$2^g,0642$
Poids de benzène.....	$53^g,767$
Point de congélation du benzène.....	5°,7
Point de congélation de la dissolution..	5°,05
Abaissement du point de congélation...	0°,65

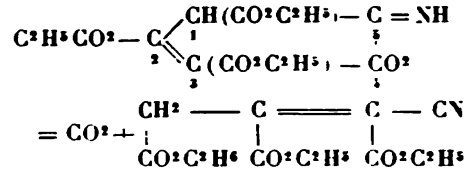
Poids moléculaire trouvé : 289; calculé : 283.

Le cyanopropène tricarboxylate d'éthyle est neutre. Sous l'action des acides et des alcalis il perd de l'acide carbonique, mais ne donne naissance à aucun produit défini.

Il diffère donc de celui que G. Errera et P. Perbiabosco (1) ont décrit sous forme d'une huile lourde, jaunâtre, à réaction nettement acide, distillant difficilement dans le vide à 215° sous $20^{m.m}$. Ils l'avaient obtenu par action d'un alcali dilué sur l'éther éthylique de l'acide isoiminocarboxyaconitique. Ces chimistes avaient admis

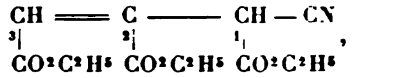
(1) G. Errera et F. Perbiabosco, *Deutsch. chem. Ges.*, t. XXXIV, 1901, p. 3704.

que la réaction se passait suivant l'équation :



La rupture du noyau se ferait entre les atomes de carbone 1 et 5.

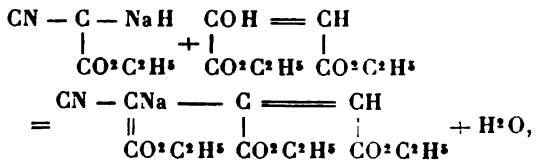
Il est plus simple d'admettre que cette rupture a lieu entre les atomes de carbone 3 et 4, et que le composé de G. Errera et F. Perbiabosco répond à la formule :



qui explique bien sa réaction acide par la présence du groupe $-CH\begin{matrix}CN\\CO^2C^2H^5\end{matrix}$.

C'est du reste à cette formule que se sont arrêtés, dans un Travail récent, H. Rogerson et J.-F. Thorpe (1). Ils l'ont établie par une nouvelle synthèse de ce corps et par l'étude de ses propriétés.

Ils ont fait réagir l'oxalacétate d'éthyle sur le cyanacétate d'éthyle sodé, suivant l'équation :



et ont décomposé le sel ainsi formé par un acide étendu.

Le corps de H. Rogerson et J.-F. Thorpe est l'éther 1-cyanoaconitique. Il est facile de lui faire perdre sa fonction nitrile au moyen de l'acide chlorhydrique et d'obtenir

(1) H. Rogerson et J.-F. Thorpe, *Chem. Soc.*, 1906, p. 631.

l'acide aconitique :

$$\begin{array}{ccccc} CH^2 & - & C & = & CH \\ | & & | & & | \\ CO^2C^2H^5 & & CO^2C^2H^5 & & CO^2C^2H^5 \end{array},$$

qu'on caractérise par son point de fusion (191°) et par sa transformation en anhydride sous l'action de la chaleur.

Enfin l'acide sulfurique concentré et à froid mène à l'éther dihydroxycinchoméronique ou 2.6-dihydropyridine-4.5-dicarboxylique fondant à 157°, et la potasse alcoolique poussant plus loin la saponification conduit à l'acide citrazinique ou 2.6-dihydroxypyridine-4-carboxylique.

En résumé, il existe deux corps bien distincts résultant de la condensation des éthers mésoxalique et cyanacétique, et répondant à la formule globale $C^{13}H^{17}O^6N$.

L'un à réaction acide, de formule :

$$\begin{array}{ccccccc} CN & - & CH & - & C & = & CH \\ & & | & & | & & | \\ & & CO^2C^2H^5 & & CO^2C^2H^5 & & CO^2C^2H^5 \end{array},$$

ou *éther-1-cyanoaconitique*, préparé par G. Errera et F. Perbiabosco, et par H. Rogerson et J.-F. Thorpe.

L'autre obtenu par nous, à réaction neutre et de formule :

$$\begin{array}{ccccccc} CH^2 & - & C & = & C & - & CN \\ | & & | & & | & & \\ CO^2C^2H^5 & & CO^2C^2H^5 & & CO^2C^2H^5 & & \end{array},$$

ou 3-*cyanoaconitate d'éthyle*.

Action de quelques amines aromatiques sur les éthers mésoxaliques.

Les acides α-cétoniques (1) réagissent facilement avec les amines aromatiques contenant un groupe $-NH^2$. L'acide pyruvique, par exemple, donne naissance à une

(1) P. Riehm, *Ann. Chem.*, t. XXX, p. 236.

imide phénylée, à l'acide phénylimidopropionique :

$$CH^3CO\,CO^2H + NH^2C^6H^5 = CH^3 - \underset{\underset{NC^6H^5}{\|}}{C} - CO^2H + H^2O.$$

Ils se distinguent par là des éthers β-cétoniques (¹) qui, dans les mêmes conditions, se décomposent en cétones, alcool et diphénylurée, comme l'éther acétylacétique qui se conduit conformément à l'équation :

$$CH^3CO\,CH^2CO^2C^2H^5 + 2NH^2C^6H^5 = CH^3CO\,CH^3 + C^2H^5OH + CO(NH\,C^6H^5)^2.$$

En ce qui concerne les éthers mésoxaliques, la théorie nous permet de prévoir plusieurs réactions :

1° 1^mol d'amine peut se combiner avec 2^mol d'éther mésoxalique et se conduire comme l'ammoniaque qui, sec à 0° en solution benzénique et en présence de fragments de chlorure de zinc, donne naissance à l'éther dihydroxyiminodimalonique (²) :

$$2\left[\begin{matrix}C^2H^5CO^2\\C^2H^5CO^2\end{matrix}\!\!>\!C-(OH)^2\right] + NH^3 = 2H^2O + NH\!<\!\begin{matrix}COH(CO^2CH^5)^2\\COH(CO^2C^2H^5)^2\end{matrix}.$$

2° Les deux corps mis en présence peuvent s'unir molécule à molécule avec élimination d'eau :

$$\begin{matrix}C^2H^5CO^2\\C^2H^5CO^2\end{matrix}\!\!>\!C=(OH)^2 + NH^2R = NR = C\!<\!\begin{matrix}CO^2C^2H^5\\CO^2C^2H^5\end{matrix} + 2H^2O.$$

3° Enfin, 2^mol d'amine peuvent se condenser avec une seule molécule d'éther mésoxalique :

$$\begin{matrix}C^2H^5CO^2\\C^2H^5CO^2\end{matrix}\!\!>\!C=(OH)^2 + 2NH^2R = \begin{matrix}NHR\\NHR\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CO^2C^2H^5\\CO^2C^2H^5\end{matrix}.$$

L'expérience nous a montré que ce dernier corps seul se forme dans tous les cas.

(¹) OPPENHEIM et PRECHT, *Deutsch. chem. Ges.*, t. IX, p. 1098.
(²) R. S. CURTISS, *Amer. Chem. Journ.*, t. XXXV, p. 354.

I. — Action de l'aniline sur les éthers mésoxaliques.

A. — *Bisanilide du mésoxalate de méthyle*

$$C^{17}H^{18}O^4N^2 = \begin{array}{l} CO^2CH^3 \\ | \\ C = (NHC^6H^5)^2. \\ | \\ CO^2CH^3 \end{array}$$

Ce corps est le seul que nous ayons obtenu, même en opérant avec un large excès de mésoxalate de méthyle, par rapport à la quantité d'aniline. Voici comment nous sommes arrivé aux meilleurs résultats :

On dissout $5^g,60$ d'aniline (2^{mol}) dans la quantité d'acide acétique étendu nécessaire et l'on introduit 5^g (1^{mol}) de mésoxalate de méthyle. On abandonne 24 heures à la température ordinaire. Les cristaux d'éther mésoxalique deviennent rapidement opaques, puis disparaissent pour faire place à un magma cristallin qui occupe peu à peu tout le flacon. On essore cette masse, on la lave à l'eau et on la purifie par cristallisation dans le chloroforme et dans l'acétone.

La bisanilide ainsi obtenue est soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine; elle est très soluble dans le chloroforme et l'acétone. La solubilité, dans ce dernier véhicule, est considérable à l'ébullition; par refroidissement brusque, on obtient de jolies aiguilles très fines et très réfringentes.

Ce corps fond à $113°,5$ en se décomposant. Il est insoluble dans les alcalis, même à chaud; mais, par ébullition prolongée, il régénère l'aniline et l'éther mésoxalique. L'alcool, à la longue, produit le même dédoublement; c'est pour cette raison qu'il faut éviter son emploi dans la purification.

Les analyses lui assignent la formule $C^{17}H^{18}O^4N^2$.

Analyse :

I. Subst. $0^g,1455$: CO^2 $0^g,2976$: H^2O $0^g,0707$.
II. Subst. $0^g,1420$: CO^2 $0^g,2869$: H^2O $0^g,0678$.

Dosage d'azote :

I. Subst. $0^g,1762$: press. 752^{mm}: temp. 18°: vol. d'Az $9^{cm^3},6$.
II. Subst. $0^g,1256$: press. 754^{mm}: temp. 20°: vol. d'Az 10^{cm^3}.

Soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour $C^{19}H^{22}O^4N^2$.
	I.	II	
C.....	64,81	64,69	64,90
H.....	5,62	6,02	5,73
N.....	8,71	9,02	8,9

Détermination du poids moléculaire. — Cette détermination a été faite par la méthode cryoscopique, qui a donné les chiffres suivants :

Substance.....	$2^g,3350$
Poids de benzène.....	$71^g,96$
Point de congélation du benzène.....	5°,46
Point de congélation de la dissolution..	4°,93
Abaissement du point de congélation...	0°,53

Poids moléculaire trouvé : 303; calculé : 314.

B. — *Bisanilide du mésoxalate d'éthyle*

$$C^{19}H^{22}O^4N^2 = C\begin{cases} CO^2C^2H^5 \\ (NHC^6H^5)^2. \\ CO^2C^2H^5 \end{cases}$$

Ce corps s'obtient comme le précédent, par action du mésoxalate d'éthyle sur l'aniline en solution acétique. Le rendement est quantitatif lorsque 2^{mol} d'amine se trouvent en présence de 1^{mol} d'éther mésoxalique.

Cette bisanilide fond à 103°. Elle est soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme, l'acétone. Elle est

encore moins soluble dans l'alcool que l'éther méthylique correspondant.

Les résultats de l'analyse ont été les suivants :

Analyse :

Subst. $0^{g},1388$; CO^{2} $0^{g},3379$; $H^{2}O$ $0^{g},0802$.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{19}H^{22}O^{4}N^{2}$
C.....	66,39	66,66
H.....	6,41	6,4

II. — ACTION DES TOLUIDINES SUR LE MÉSOXALATE DE MÉTHYLE.

Nous avons essayé d'obtenir les produits de la combinaison de l'éther mésoxalique avec l'ortholuidine et avec la paratoluidine. Nous n'avons obtenu de produit cristallisé que dans le premier cas. Il s'agit ici encore d'une réaction entre 1^{mol} de mésoxalate de méthyle et 2^{mol} d'ortholuidine.

Bis-ortholuidide du mésoxalate de méthyle

$$C^{19}H^{22}O^{4}N^{2} = \begin{matrix} CO^{2}CH^{3} \\ | \\ C = (NH_{2} - C^{6}H^{4} - CH^{3})^{2}. \\ | \\ CO^{2}CH^{3} \end{matrix}$$

La préparation de ce composé est plus difficile que celle des précédents. Elle est accompagnée de réactions secondaires et de la décomposition d'une partie de l'éther mésoxalique. On observe un dégagement assez considérable d'acide carbonique. Aussi la purification du produit obtenu est-elle très pénible. On n'obtient un produit à point de fusion constant qu'après un grand nombre de cristallisations dans la benzine ou l'acétone.

Il fond à 172°, mais commence à se décomposer dès 120°.

Il se distingue des composés de la même série par une insolubilité plus grande dans l'éther.

Analyses :

I. Subst. $o^g.1046$; CO^2 $o^g.2551$; H^2O $o^g.064$.
II. Subst. $o^g.1032$; CO^2 $o^g.2523$; H^2O $o^g.0612$.

Dosage d'azote :

I. Subst. $o^g.102$; press. 765^{mm}; temp. 23°: vol. d'Az $7^{cm^3}.4$.
II. Subst. $o^g,1843$: press. $754^{mm}.5$: temp. 18°: vol. d'Az $13^{cm^3},5$.

Soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour $C^{19}H^{22}O^4N^2$.
	I.	II.	
C.....	66,56	66,67	66.66
H.....	6,79	6,58	6,42
N.....	8,24	8,31	8,18

Détermination du poids moléculaire. — La détermination du poids moléculaire a été faite par la méthode cryoscopique :

Substance.....	$o^g.87$
Poids de benzène.....	$80^g.66$
Point de congélation du benzène.....	5°.62
Point de congélation de la dissolution...	5°.46
Abaissement du point de congélation....	o°.15

Poids moléculaire trouvé : 330;
Calculé pour $C^{19}H^{22}O^4N^2$: 342.

En résumé, les éthers mésoxaliques se conduisent vis-à-vis des amines aromatiques comme un hydrate de cétone stable et ne donnent naissance qu'à des dérivés bisubstitués.

Le Gérant : GAUTHIER-VILLARS.

SUR LES SULFATES VERTS DE CHROME;

PAR M. ALBERT COLSON.

1° Sels normaux.

Préliminaires. — J'appelle sulfate chromique normal un sel qui a pour expression générale $Cr^2(SO^4)^3, nH^2O$. A vrai dire, les sels verts de cette forme n'ont pas jusqu'ici été caractérisés. La question est d'ailleurs fort délicate attendu que, si la chaleur condense facilement les dissolutions chromiques violettes, comme l'a montré M. Recoura (1), elle altère d'une façon semblable les solutions des sulfates verts ainsi que je le prouverai. D'où la nécessité d'opérer à froid pour préparer les sels verts.

En vue d'obtenir un sel type nécessaire à la comparaison ou à l'identification d'autres sulfates verts, je me suis naturellement adressé à la réaction classique du gaz sulfureux sur l'anhydride chromique dissous. Après d'assez longs tâtonnements, je me suis aperçu que l'expression généralement attribuée à ce phénomène,

$$3\,SO^2 + 2\,CrO^3 = Cr^2(SO^4)^3,$$

est une fiction ou du moins une forme incomplète. En fait, selon les conditions expérimentales, cette réaction donne naissance à plusieurs sulfates, ou mieux à plusieurs groupes de sulfates verts. Pour établir ce point capital, j'ai eu recours à la thermochimie, à la cryoscopie et à la comparaison des densités de chaque dissolution. M. Lecoq de Boisbaudran s'était déjà servi du changement de volume des dissolutions pour étudier l'équilibre de l'alun de chrome violet et de l'alun vert dissous, mais il s'en était

(1) RECOURA, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. IV, 1895.

[illegible] . En opérant quantitativement, [illegible] en multipliant la dilatation à la molécule dissoute, on se trouve en possession d'une méthode d'investigation dont on peut user avantageusement dans l'étude des phénomènes de dissolution, et dont on verra l'application à la question qui nous occupe.

Sulfate de chrome violet. — L'[illegible] comme le rouge et plus [illegible] sulfates verts diffère du sulfate violet. A l'état solide, celui-ci répond à la formule $Cr^2O^3, 3SO^3, 12H^2O$. Il est considéré comme le vrai sulfate de chrome. Dans ses dissolutions froides tout l'acide est en combinaison, car rien dans l'action de la potasse ou de la baryte ne décèle la présence d'acide libre. Au contraire, il est possible de constater que les trois radicaux acides SO^4 sont identiquement engagés dans la molécule du sel. Il suffit de [illegible] ces radicaux par addition de [illegible]. La [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Propriétés générales des sulfates verts. — Dans les dissolutions de ces sels tout l'acide est combiné; car l'eau de baryte, même en quantité minime ($\frac{1}{18}$ de molécule BaO par molécule de sulfate chromique), ne dégage que 27200^{cal} par molécule basique, tandis qu'elle en dégagerait 36800 en présence d'acide libre. Les résultats sont analogues quand on remplace la baryte par la potasse. De plus, la molécule verte dissoute est, comme la molécule violette, composée de 3^{mol} sulfuriques assemblées par l'oxyde chromique. La cryoscopie jointe à la théorie de M. Mathias ne laisse pas de doute à ce sujet; car les dissolutions vertes ou violettes, au taux fixe de $\frac{1}{10}$ de molécule par litre, abaissent identiquement de 0,415 le point de congélation de l'eau, tandis que l'acide sulfurique que renferment ces sels donnerait un abaissement trois fois plus grand, s'il devenait libre dans la même quantité d'eau. Nous verrons d'ailleurs que l'ionisation n'intervient pas ici. Bref, les sulfates verts dissous sont comme le sulfate violet des sels normaux de molécule brute $Cr^2(SO^4)^3$.

La décomposition d'une molécule de sulfate vert dissous par 6^{mol} de potasse dissoute est totale et dégage une quantité de chaleur toujours supérieure à 45000^{cal}; par contre, l'union de l'acide à l'oxyde de chrome précipité correspond toujours à moins de 49200^{cal}, comme si la combinaison de l'hydrate chromique avec l'acide sulfurique était moins énergique dans les sels verts que dans les sels violets. En effet, en mesurant la chaleur de dissolution dans l'acide sulfurique étendu de la base précipitée de différents sels verts, j'ai trouvé des nombres qui varient de 42600^{cal} à 43800^{cal}, tandis que la même réaction avec la base précipitée du sel violet dégage 49200^{cal} d'après M. Berthelot.

Cette différence d'énergie tient sans doute à ce que les bases ne sont pas identiques ou identiquement saturées dans ces deux sels.

Une autre propriété capitale des sulfates verts c'est que tout l'acide n'est pas engagé de la même façon dans la combinaison : une partie seulement précipite à froid par le chlorure de baryum, quoique la molécule chromique en dissolution soit pour les sels verts et pour le sel violet de forme $Cr^2, SO^4, ^3$.

Les radicaux SO^4 qui ne précipitent pas à froid par le chlorure de baryum sont dits *radicaux dissimulés*. Examinons leur nature.

DE L'ÉTAT DISSIMULÉ.

M. Wyrouboff (1) admet que, « dans les sels proprement dits, l'intégrité des 2 molécules (base et acide) est respectée ; au contraire, si l'intégrité est atteinte, s'il y a élimination d'eau, le produit n'est plus un sel, mais un éther dans lequel les caractères propres de l'oxyde et de l'acide sont partiellement ou totalement dissimulés ».

Le rapprochement entre les acides dissimulés dans les sels et les acides éthérifiés est une comparaison heureuse, parce que les acides dissimulés ne sont pas absolument intangibles ; l'eau et les réactifs les déplacent en vertu de lois analogues à celles de Berthelot et Péan de Saint-Gilles, et conformément aux équations de MM. Guldberg et Waage, Lemoine, etc. Néanmoins, un tel rapprochement n'indique rien sur la nature des radicaux dissimulés, et l'on ne peut se servir de la définition des éthers pour distinguer cet état de l'état salin, puisque c'est la constitution des sels qui a servi à définir les éthers.

D'autre part, la résistance aux réactifs n'entraîne pas

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVII, 1902, p. 673. Ce savant fait encore observer ailleurs que les traces d'acides qui parfois résistent si énergiquement aux réactifs sont à l'état de sels condensés. J'ai moi-même montré par des expériences directes qu'il est possible de déplacer les bases alcalines de leur sulfate au moyen d'un excès d'oxyde de zinc et même de certains oxydes chromiques.

une conception nouvelle de la combinaison chimique en opposition à la constitution des sels, surtout si l'on remarque que la résistance aux réactifs n'est pas caractéristique de la fonction éther : les éthers des alcools secondaires et surtout ceux des alcools tertiaires sont parfois très rapidement décomposés par l'eau, et ce sont cependant des éthers !

En réalité, dans un sel l'acide et la base sont certainement combinés, la thermochimie ne laisse aucun doute à ce sujet. Or une combinaison implique un échange de valences. Par exemple, une combinaison chromique dérivée de $Cr^2(OH)^6$ résulte du remplacement d'un certain nombre de groupes OH par d'autres radicaux équivalents, c'est-à-dire d'une élimination d'eau en présence des acides. C'est l'expression même des lois fondamentales de la Chimie (proportions multiples et définies), et la fécondité de cette expression n'est plus à démontrer.

Admettre que dans un sel il y a simple juxtaposition de l'acide à la base, c'est oublier que, dans les combinaisons résultant de la juxtaposition de corps saturés, le type chimique change (la valence varie). Ainsi PCl^3 en fixant du chlore Cl^2 cesse d'être un composé phosphoreux et devient un composé phosphorique. De même l'acide métaphosphorique PO^3H en se juxtaposant à une base ne donne pas un métaphosphate comme le voudrait l'hypothèse de M. Wyrouboff, il fournit un orthophosphate. On m'objectera qu'il s'agit de sels dissous, et qu'il est possible qu'un oxyde se dissolve dans un acide sans échanger de valences en dépit de l'effet thermique dû à la dissolution de l'oxyde. D'abord une dissolution se fait en proportions quelconques ; ensuite, s'il y avait simple dissolution d'oxyde chromique dans une dissolution de $\frac{3}{10}$ de molécule SO^4H^2, le point de congélation du solvant — 1°, 25 serait abaissé par l'oxyde dissous. Au contraire, il se relève à — 0°, 41 comme si les 3^{mol} sulfuriques

[illegible]

Enfin, j'ai dit et montré par les expériences que le radical basique des sels dissimulés n'est pas le même que celui des sels violets ou proprement dits, car, précipité par la potasse, puis redissous dans l'acide sulfurique étendu, il ne dégage dans aucun cas la même quantité de chaleur.

Puisque les bases qui existent dans les deux variétés de sels ne sont pas identiques, l'isomérie devient par là même évidente, sans qu'il soit utile d'imaginer une structure spéciale à l'usage des radicaux dissimulés.

Constitution des sulfates dissimulés. — Je veux maintenant démontrer que l'état dissimulé dérive cepen-

dant de l'état salin par un départ d'eau de constitution en proportion moléculaire.

Si comme on l'admet en cryoscopie, l'eau d'hydratation se détache du noyau chimique et s'ajoute à l'eau dissolvante pendant la dissolution, une dissolution renfermant le même nombre de molécules salines aura une densité fixe, que l'on parte de l'hydrate ou que l'on parte du sel anhydre. C'est ce que l'on constate.

Au contraire, envisageons un noyau très lourd tel que $(SO^4)^3Cr^2$ et le même noyau modifié par fixation de $n H^2O$. La molécule simple et la molécule modifiée conserveront sensiblement le même volume, à cause du poids considérable du noyau, en sorte que l'une et l'autre se logeront sensiblement de la même manière dans un solvant donné. En d'autres termes, *dans* 1^l *de dissolvant, il entrera sensiblement autant de molécules* $Cr^2(SO^4)^3$ *que de molécules* $Cr^2(SO^4)^3(H^2O)^4 n$.

L'égalité serait absolue si les deux molécules chimiques possédaient rigoureusement le même volume moléculaire. Dans le premier cas, 1^l de dissolution pèserait

$$Aq + Cr^2(SO^4)^3;$$

dans le second cas, il pèserait $Aq + Cr^2(SO^4)^3(H^2O)^n$. La différence $n H^2O$ ressortirait de la différence des poids spécifiques.

Passons à l'application de ce principe :

I. Partons d'un sulfate vert préparé par l'action du gaz sulfureux sur une dissolution d'acide chromique CrO^3 fortement refroidie. Au bout de quelques jours à froid et à l'abri d'une lumière vive, la solution contient exactement deux radicaux dissimulés; c'est-à-dire que le tiers seulement de l'acide précipite à froid par le chlorure de baryum en léger excès.

Partageons en deux parts le liquide obtenu; l'une renfermant $\frac{1}{10}$ mol. $Cr^2(SO^4)^3$ par litre et l'autre étant trois

dans l'eau concentrée. Ces deux parts seront conservées en grande masse, et de temps en temps des mesures seront faites tenant la chaleur dégagée par la décomposition totale d'une molécule Cr^2SO^{12} par la potasse dissoute KOH.

Résultats.

Durées.	Solution à $\frac{1}{4}$ mol.	Solution à $\frac{1}{8}$ mol.
	cal	cal
0 jour	57 200	57 200
10 jours environ	»	56 100
28 »	51 600	»
48 »	50 400	»
90 »	50 100	52 200
210 »	50 000	51 300

Il existe donc une ou au moins un point d'arrêt dans l'action de l'eau sur le sel vert, et il apparaît nettement que la solution étendue est plus rapidement décomposée que la solution concentrée.

II. A ce point d'arrêt, c'est-à-dire au bout de deux ou trois mois, la solution étendue ne contient plus qu'un seul radical dissimulé. Je l'ai constaté par précipitation directe au moyen du chlorure de baryum, et par des mesures calorimétriques faites sur une molécule $SO^3{}^2Cr^2$ dissoute :

La solution de 1^{mol} $BaCl^2$ dégage	57,00^{cal}.
» 2^{mol} $BaCl^2$ »	14,00^{cal}.
» 3^{mol} $BaCl^2$ »	14,00^{cal}.

Ce dernier nombre 14,00 dépasse assez notablement le précédent. Sans doute parce que l'état dissimulé n'est pas absolument résistant et se trouve influencé par un trop grand excès de $BaCl^2$. Néanmoins, il montre d'une façon suffisante que l'arrêt ci-dessus constaté coïncide avec la présence d'un seul radical dissimulé.

III. Or, en comparant la densité de la dissolution verte

initiale qui contient 2 radicaux dissimulés et celle de la dissolution finale bleu turquoise qui ne renferme qu'un radical dissimulé, j'ai constaté une augmentation de $17^g,8$ par molécule de sulfate quand on passe de la première à la seconde. En d'autres termes, le passage d'un radical SO^4 de l'état dissimulé à l'état salin correspond à une absorption de $17^g,8$. Soit sensiblement 1^{mol} H^2O.

D'après le principe énoncé ci-dessus, cette quantité d'eau s'est introduite dans la molécule de sulfate chromique pour modifier sa constitution.

Cette particularité apparaît chaque fois qu'un radical dissimulé SO^4 se change en radical salin. Je l'ai vérifiée de plusieurs manières. Ainsi, sur une solution de sulfate vert dont la molécule initiale renferme 0,4 (SO^4) sensible au chlorure de baryum, j'ai constaté par la mesure des densités qu'au moment où le reste, c'est-à-dire 0,6 du radical SO^4, précipite par le réactif quelques jours plus tard, il se fait une absorption correspondante de 11^{cm^3} d'eau par molécule $Cr^2(SO^4)^3$. Or, 11^{cm^3} d'eau correspondent à $\frac{11}{18} = 0,61$ molécule, quantité sensiblement correspondante à celle qui a passé de l'état dissimulé à l'état salin.

Dans d'autres cas, la concordance des résultats, sans être aussi grande, reste pourtant suffisante. Voici un maximum d'écart : une dissolution concentrée, renfermant environ $\frac{1}{4}$ SO^4 précipitable par $BaCl^2$, augmente de $11^{cm^3},5$ quand la totalité de ce radical devient capable de réagir sur le sel barytique. Si à $11^{cm^3},5$ on ajoute l'eau qui correspond à $\frac{1}{4}$ SO^4, soit $\frac{1}{4} \times 18$, il résulte que la transformation totale du radical SO^4 dégage 16^{cm^3} d'eau.

Contrôle. — Je suis arrivé au même résultat par une autre voie inverse de la précédente : le sulfate violet renferme trois radicaux actifs, donc, d'après ce qui précède, il renferme 3^{mol} d'eau dans sa molécule en sus de celle que peut contenir le sulfate tri-dissimulé. Supposons pour simplifier que ce dernier n'en renferme pas et se

représente par $Cr^2(SO^4)^3$, le sulfate violet sera

$$Cr^2(SO^4)^3(H^2O)^3.$$

Transformons-le en sel vert en le chauffant à 100° pendant quelques minutes dans un dilatomètre, puis ramenons à 0°, nous aurons la réaction

$$2Cr^2(SO^4)^3(H^2O)^3 = Cr^4O(SO^4)^5 + SO^4H^2 + 5H^2O.$$

Opérons identiquement sur un sel vert à $\frac{1}{2}$ mol. d'acide précipitable par $BaCl^2$

$$2Cr^2(SO^4)^3(H^2O)^{\frac{1}{2}} = Cr^4O(SO^4)^5 + SO^4H^2.$$

La différence entre les deux réactions représente $5H^2O$ pour 2^{mol}, ou $2{,}5H^2O = 45^g$ par molécule. La comparaison des volumes dilatométriques m'a donné 46^{cm^3}. La concordance entre le résultat calculé et le nombre observé est remarquable, car il s'agit de variations moléculaires et non de variations absolues.

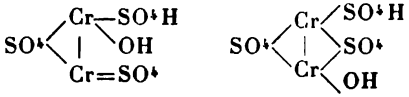
Conclusion et représentation schématique des résultats. — L'acide dissimulé est moins fortement combiné à la base que l'acide salin, puisqu'il dégage moins de chaleur; mais il est plus difficilement hydrolysé par l'eau, probablement parce que l'hydrolyse se fait en deux temps. L'introduction d'une molécule d'eau constituante dans la molécule saline se conçoit soit par une modification de la base, soit par une modification de l'acide; mais, en vertu même des lois qui régissent les combinaisons chimiques, la valence du radical doit être respectée. En conséquence, si l'eau se fixe sur un groupe basique tel que $Cr < O$, l'oxygène divalent se changera sous l'action de cette *eau de constitution* en deux groupes monovalents

$$Cr = O + H^2O = Cr\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix}.$$

Si l'eau se fixe sur le radical SO^4, ce corps subira la

même modification : $Cr=SO^4$ donnera $Cr\begin{cases}(SO^4H)\\(OH)\end{cases}$, l'acide sulfurique faisant un premier pas dans la voie de l'hydrolyse.

Bien plus, en attribuant arbitrairement au sulfate tridissimulé la forme très simple $SO^4\begin{cases}Cr=SO^4\\Cr=SO^4\end{cases}$, la fixation d'une molécule d'eau de constitution sur ce composé donnera théoriquement les dérivés :



et même

$$O=Cr-SO^4H$$
$$SO^4=Cr-SO^4H$$

ou

$$OH-Cr=SO^4$$
$$SO^4=Cr-(SO^4H$$

Ce n'est pas à dire que ces schémas soient des images uniques et incontestables d'une classe d'isomères certainement assez nombreux; d'autres moyens représentatifs sont capables de fournir des résultats tout aussi satisfaisants, et peut-être mieux adaptés aux sels d'acides monovalents dissimulés. Rien ne s'oppose, par exemple, à ce que le chrome soit hexavalent, comme il semble résulter de sa place dans la classification de Mendéleeff et de l'existence même de l'anhydride CrO^3. De cette hexavalence résulteraient des groupements tels que $(Cr\equiv Cr)^{VI}$ hexavalents qui, sous la forme cyclique dodécavalente

$$\left(\begin{matrix}Cr-Cr\\ \| \quad \|\\ Cr-Cr\end{matrix}\right)^{XII}$$

pourraient constituer les composés condensés, insolubles, que l'on rencontre si souvent dans l'étude du chrome.

Mon but n'est pas d'entreprendre l'histoire générale

des sels de chrome et des modes de représentation qui conviennent à ces composés. J'ai simplement voulu établir expérimentalement le caractère qui sépare l'acide sulfurique dissimulé de l'acide salifié, et il semble acquis que la transformation d'un radical SO^4 dissimulé en radical salin est corrélative de la fixation d'une molécule d'eau constituante.

Que cette eau change les radicaux $Cr=SO^4$ ou $Cr=O$ en radicaux

$$Cr\begin{matrix}(SO^4H)\\(OH)\end{matrix} \qquad \text{et} \qquad Cr(OH)^2,$$

il en résulte dans tous les cas une accumulation de basicités non satisfaites dans la molécule du sulfate chromique, et par conséquent la possibilité d'obtenir des composés tels que, si l'on donne arbitrairement au sel tridissimulé la formule $Cr^2(SO^4)^3$, les autres sels verts se représentent par des schémas tels que

$$\begin{matrix}Cr(OH)(SO^4H)^2\\|\\Cr(SO^4H)^3\end{matrix} \qquad \text{ou} \qquad SO^4\begin{matrix}Cr(OH)(SO^4H)\\Cr(SO^4H)^2\end{matrix}, \text{ etc.},$$

tandis que les composés violets se rattacheraient à la forme

$$(OH)^3Cr^2(SO^4H)^3.$$

Sels acides. — Mais alors ce dernier sel surtout renferme des basicités non satisfaites, capables d'échanger des valences avec de nouvelles molécules d'acide et de donner par exemple

$$(OH)^3\,Cr^2(SO^4H)^3 + H^2SO^4 = H^2O + (OH)^2\,Cr^2(SO^4H^4)^3.$$

Des sels acides de ce genre existent. Dans certains, l'acide n'est pas dissimulé, et ces sels semblent se former quand on réduit par le gaz sulfureux une dissolution concentrée et froide d'acide chromique dans l'acide sulfurique. En opérant sur un mélange $(2\,CrO^3 + 3\,SO^4H^2)$ étendu

de son poids d'eau, j'ai obtenu un magma qui, essoré, lavé avec peu d'eau et séché sur plaque poreuse, laisse un corps vert de formule

$$[(OH)^2 Cr^2 (SO^4 H)^4 + 10 H^2 O].$$

Dans ce sel, la quatrième molécule d'acide semble être fixée avec absorption de chaleur, attendu que l'addition d'une molécule KOH au sel étendu dégage 16700^{cal}, tandis qu'elle ne donnerait que 15700^{cal} au contact d'acide libre. Ajoutons que ce corps, par sa préparation et par ses autres propriétés, diffère de l'acide chromo-sulfurique découvert par M. Recoura.

PRÉPARATION DES DIFFÉRENTES ESPÈCES DE SELS VERTS.

La difficulté à laquelle on se heurte dans la préparation des solutions vertes normales, de forme $Cr^2 (SO^4)^3$, c'est que ces composés sont excessivement sensibles à l'action de la chaleur; ils se condensent avec une facilité et suivant un mode chimique que M. Recoura a élucidés d'une manière parfaite. Pour éviter cet écueil j'ai fait agir le gaz sulfureux sur une dissolution refroidie d'anhydride chromique CrO^3. La dissolution verdit toujours; mais le produit obtenu est loin d'être constant. Il varie avec la dilution, avec la température et avec le temps. Ce n'est donc pas un corps unique qui prend naissance; ce sont plusieurs sulfates isomères, qui tous sont normaux ou le deviennent peu de temps après leur préparation.

Et il suffit de mesurer les densités et les proportions d'acide dissimulé pour qu'il ne reste aucun doute sur la complexité de la réaction

$$2 CrO^3 + 3 SO^2 = Cr^2 (SO^4)^3.$$

Sulfate tridissimulé. — *Première préparation.* — En faisant arriver assez lentement le gaz sulfureux dans une dissolution à 5 pour 100 d'acide chromique en voie de

congélation, et en agitant sans cesse pour éviter une surchauffe locale, on produit un sulfate chromique normal sur lequel le chlorure de baryum est presque sans action. Il déplace à peine $\frac{1}{6}$ de l'acide sulfurique à l'origine.

Dans les conditions les plus favorables, en opérant lentement sur une dissolution chromique un peu plus concentrée, de façon à rester au-dessous de $-4°$, j'ai obtenu un sulfate dont la molécule immédiatement traitée par $0^{mol},4\ BaCl^2$ dissous dégage 2250^{cal}, puis reste insensible à une nouvelle addition de solution barytique.

Le lendemain, dans la même opération, j'ai constaté un dégagement de 2850^{cal} pour une première addition de $0^{mol},4\ BaCl^2$; puis 2800^{cal} pour une deuxième addition pareille; enfin 1000^{cal} pour une troisième addition. Donc il n'y avait initialement qu'environ $\frac{1}{10}$ d'acide sensible au chlorure de baryum et $\frac{9}{10}$ d'acide dissimulé. De plus, la cryoscopie faite peu de temps après la préparation avait démontré que le sulfate était normal.

Une partie de la dissolution, ayant été placée à 0° dans le vide sitôt la préparation terminée, a donné des écailles vertes, transparentes, cassantes, hygrométriques, répondant à la composition $Cr^2(SO^4)^3, 6\,H^2O$, comme le prouvent les dosages alcalimétriques faits à chaud.

Au bout de 24 heures, la densité avait diminué et la quantité d'eau absorbée était de 11^{cm^3} par molécule saline, soit $\frac{11}{18} = 0^{mol},61$; la quantité d'acide dissimulé disparue était, elle aussi, $0^{mol},60\ SO^4$. Il y a donc complète corrélation entre l'absorption de l'eau par la molécule et la disparition des radicaux dissimulés.

La constante thermique de décomposition de 1^{mol} $Cr^2(SO^4)^3$ dissoute par la potasse (6 KOH dissous) est de 60200^{cal}, au début de la préparation et vers 10°.

Deuxième préparation. — J'ai obtenu un résultat plus net en faisant usage de la solubilité de ce sel dans l'alcool concentré.

J'ai d'abord dissous dans l'eau les écailles vertes, cassantes, que l'on vend sous le nom de *sulfate de chrome* et qui semblent provenir de l'évaporation d'une solution d'oxyde de chrome dans l'acide sulfurique. Généralement, ces écailles ne contiennent pas assez d'acide sulfurique pour avoir la composition normale : il est bon d'en ajouter de façon à se rapprocher de la composition $Cr^2(SO^4)^3$. Après un très long contact, cette dissolution est soumise à l'évaporation spontanée en pleine lumière. Après quoi, par l'alcool à 75°, on sépare le sel violet insoluble des sels verts solubles ; puis, par addition d'alcool absolu à la solution verte, on provoque le dépôt d'une huile épaisse qu'on élimine, et enfin, dans la dissolution alcoolique, on trouve le sulfate tridissimulé. Il suffit d'évaporer l'alcool dans le vide pour obtenir un corps vert qui, après avoir séjourné lui-même pendant un mois dans le vide sec, se présente en feuillets verts, transparents, cassants, hygrométriques, insolubles dans l'alcool à 92°, mais solubles dans l'alcool à 75°, et répondant à la formule $Cr^2(SO^4)^3 + 6H^2O$.

Analyse :

Matière	0,4295
Cr^2O^3	0,129
SO^4Ba	0,601

d'où

$$H^2O = 0,0905.$$

Contrôle. — Acidité sur $0^g,4295$, $10^{cm^3},05$ KOH à $\frac{1}{2}$ mol ; théorie 10,3.

Propriétés. — Ce sel déliquescent, dissous dans dix fois son poids d'eau, dégage $34^{cal},75$ par gramme, soit 13900^{cal} par molécule. La dissolution est complètement décomposée à froid par la potasse dissoute, et la réaction de 6 KOH sur $Cr^2(SO^4)^3$ dégage 61080^{cal}. Enfin, si dans une portion capable de décomposer 200^{cm^3} de $BaCl^2$ (à $\frac{1}{2}$ équivalent par

litre) on ajoute 20^{cm^3} de ce réactif, la liqueur se trouble lentement, mais la chaleur ($1^{cal}, 48$) qui correspond à ce précipité n'est pas le quart de celle qui résulterait de l'action de ces 20^{cm^3} de $BaCl^2$ sur un excès de sulfate violet. Comme une seconde addition de $BaCl^2$ est sans effet thermique, il résulte que notre sel vert ne contient pas $\frac{1}{40}$ d'acide sensible au chlorure de baryum; en un mot, la presque totalité de l'acide combiné est dissimulée. Mais les dissolutions se modifient rapidement; en moins de trois jours, le tiers de l'acide devient précipitable par les sels de baryte.

Sulfates bidissimulés $Cr^2(SO^4)^3(OH^2)$. — Cette réaction de l'eau sur les radicaux dissimulés donne un moyen de préparer le sulfate bidissimulé et le sulfate monodissimulé.

Le meilleur mode opératoire consiste à abandonner dans un dilatomètre (vase à col très étroit) le résultat de l'action à 0° du gaz sulfureux sur l'anhydride chromique dissous.

Vers 10°, on observe, au bout de 12 à 15 heures, une diminution de volume qui se maintient pendant 1 ou 2 jours. Ce stationnement du volume dénote l'existence du sulfate bidissimulé. Je me suis, en effet, maintes fois assuré que le chlorure de baryum ne déplace, dans ces conditions, que le $\frac{1}{3}$ de l'acide contenu dans les liqueurs.

La précision de la méthode est plus grande, si la température ambiante est plus basse.

Ainsi, vers 0° ou du moins au-dessous de 4°, la hauteur stationnaire qui dans le dilatomètre annonce la formation du sulfate bidissimulé est atteinte au bout de 36 heures, et elle se maintient pendant plus de 6 jours dans le cas d'une dissolution contenant $0^{mol}, 25\ Cr^2(SO^4)^3$ par litre.

Dosage sur 10^{cm^3} :

Cr^2O^3.....	0,378	Rapport : $\frac{Cr^2}{SO^3} = \frac{1}{3}$	
SO^4Ba.....	1,724		

Immédiatement après la préparation, le point de congélation de cette liqueur était de 1°,01 au-dessous de celui de l'eau.

En ajoutant alors 20^{cm^3} $BaCl^2$ à $\frac{1}{2}$ mol. dans 100^{cm^3} de la solution additionnée de son volume d'eau, l'élévation de température était 0°,13, soit un dégagement de 5800^{cal} par mol. $BaCl^2$

20^{cm^3} de $BaCl^2$ ne donnent	plus qu'une	élévation de	0°,04
»	»	rien »	0°,00

Il y a donc environ $\frac{1}{12}$ de l'acide capable de réagir sur $BaCl^2$.

Quatre jours après avoir atteint le volume stationnaire, le liquide avait diminué de 0^{cm^3},56 pour 200^{cm^3} et la cryoscopie indiquait un abaissement de 1°,05. En même temps, l'action du chlorure de baryum démontrait que le tiers des radicaux SO^4 était susceptible de précipiter à froid sous forme de sulfate de baryte En effet, par addition d'eau la solution précédente ayant été ramenée à la teneur de $\frac{1}{10}$ mol. $Cr^2(SO^4)^3$ par litre, je prélevais 100^{cm^3} de liqueur et j'ajoutais 20^{cm^3} $BaCl^2$ à $\frac{1}{4}$ mol. ; la température s'élevait de 0°,27 correspondant à un dégagement de 35^{cal}. Une nouvelle addition de 20^{cm^3} $BaCl^2$ donnait encore 35^{cal} ; une troisième addition de 20^{cm^3} $BaCl^2$ ne fournissait plus que 3^{cal}. Or nos 100^{cm^3} de sulfate exigeraient 120^{cm^3} $BaCl^2$ pour la précipitation totale des radicaux SO^4. D'après la calorimétrie, 40^{cm^3} seulement ont réagi, soit une proportion de $\frac{40}{120}$ ou $\frac{1}{3}$.

Au moment où elle avait cette composition, la solution verte a été évaporée dans le vide sec, tandis qu'une autre portion servait aux déterminations calorimétriques.

Le vide prolongé fournit des écailles assez semblables aux précédentes ; mais, quand d'elles-mêmes elles se détachent du cristallisoir, elles répondent à la formule brute $Cr^2(SO^4)^3 + 8H^2O$.

Analyse. — Matière $2^g,720$; Cr^2O^3 trouvé $0,784$; SO^3 précipité et pesé à l'état de SO^4Ba $1,168$.

Replacée dans le vide sur l'anhydride phosphorique, la composition peut descendre à $Cr^2(SO^4)^3 + 7,5\,H^2O$.

Décomposée par la potasse dissoute, la molécule de sulfate chromique au taux de $\frac{1}{10}$ de mol. par litre a donné vers 5° un dégagement de $57\,800^{cal}$ dans un cas et un dégagement de 57500^{cal} dans des conditions de dilution un peu différentes ; moyenne 57600, ce qui donne pour lar éaction :

Oxyde chromique ppté + $3(SO^4H^2)$ diss.
= $Cr^2(SO^4)^3$ diss. + 36600 calories.

Isomérie. — J'ai dit que l'eau pouvait se fixer de plusieurs manières sur un sel chromique et donner naissance à des corps isomères. Ce fait apparaît avec clarté quand on abandonne 3 ou 4 jours, à une température inférieure à 5°, la dissolution de sulfate vert obtenu en séchant à 90° le sulfate violet en poudre. Ce sel vert a pour valeur cryoscopique $-0,42$ [p. $\frac{1}{10}Cr^2(SO^4)^3$] et laisse apparaître un radical SO^4 sensible au chlorure de baryum ; mais le dégagement de chaleur produit par la transformation de ce radical SO^4 en $1^{mol}\,SO^4Ba$ fournissant un nombre notablement inférieur à celui que donne le sel bidissimulé ci-dessus étudié, dénote une dissemblance entre les deux corps. Et cette différence est confirmée par les mesures comparatives des conductivités électriques.

C'est donc bien *une classe* de composés bidissimulés dont l'existence ressort des présentes recherches.

Sulfates monodissimulés $Cr^2(SO^4)^3(H^2O^2)$. — Lorsque la solution continue à vieillir, elle prend une teinte bleu turquoise et la proportion d'acide dissimulé diminue ; cette diminution n'est pas d'ailleurs régulière, elle varie avec la concentration et avec la température. Au bout de plusieurs semaines, il ne reste dans la liqueur que le tiers

de l'acide à l'état dissimulé, et la chaleur dégagée par l'action de la potasse sur la dissolution n'est pas la moyenne entre le sel monodissimulé et le sel violet, ainsi que le montre le Tableau de la page 440. C'est donc bien la formation d'une espèce nouvelle qui résulte de l'action du temps. Toutefois il ne convient de prolonger outre mesure ni cette action ni l'influence d'un soleil trop ardent, car l'hydratation du sel dissous se poursuivrait alors et ferait disparaître le dernier radical dissimulé ; en d'autres termes, on trouverait dans la liqueur des quantités de plus en plus grandes de sulfate chromique violet, dans lequel tout l'acide est à l'état salin. C'est ainsi qu'une solution vieille de 18 mois contenait, d'après mes recherches, 60 pour 100 de sulfate violet que j'ai pu séparer par l'alcool à 70°. Les portions vertes enlevées par ce dissolvant renfermaient encore une notable partie d'acide sulfurique à l'état dissimulé.

Deuxième mode. — Il semble possible d'obtenir rapidement le sel bleu turquoise en précipitant les dissolutions de sulfate chromique par la potasse (ou par la baryte), puis en redissolvant le précipité dans l'acide à 1^{mol} par litre. En opérant de préférence sur des dissolutions vertes déjà riches en radicaux salifiés, j'ai obtenu une dissolution bleu turquoise dont la constante thermique

$$\text{Oxyde chromique ppté} + 3\,SO^4H^2 \text{ diss.} = \text{sulfate diss.} + 43500$$

conserve sensiblement la valeur 43500^{cal} ; soit que l'on précipite le sel, soit que l'on redissolve l'oxyde, les résultats restent compris entre 42600^{cal} et 43800^{cal}.

Une dissolution verte qui, un mois après la préparation, ne renfermait plus qu'environ $\frac{1}{3}$ d'acide dissimulé a été évaporée dans le vide sec ; puis le résidu, conservé dans le vide pendant un mois au voisinage d'anhydride phosphorique, a été analysé ; il renfermait :

Analyse.

	Matière.	Cr^2O^3	SO^4Ba
1er échantillon.....	0,5276	0,1525	0,703
2e échantillon.....	0,533	0,1535	0,7096

Ces nombres correspondent sensiblement à la composition $Cr^2(SO^4)^3 + 7,5\,H^2O$.

Il est clair d'ailleurs que le mode de formation de ce composé par fixation de 2^{mol} H^2O sur le sulfate tridissimulé est capable de fournir plusieurs corps isomères.

Par analogie avec l'oxyde sulfochromique de M. Recoura, il est à peu près certain que le pentasulfate formé par dissolution d'un excès d'oxyde chromique dans l'acide sulfurique étendu et froid (voir *Sulfates condensés*) se dédoublerait en 2^{mol} de sulfate monodissimulé au contact d'un excès d'acide ; car ce pentasulfate $Cr^4O(SO^4)^5$ ne renferme que deux radicaux dissimulés qui se sépareraient dans la réaction, conformément à la réaction :

$$Cr^4O(SO^4)^5 + SO^4H^2 = H^2O + 2\,Cr^2(SO^4H)^3.$$

Il est vrai que la molécule SO^4H^2 réagit très lentement.

2° Sulfates verts condensés.

I.

On sait, depuis les belles recherches de M. Recoura (1), que, sous l'influence de l'ébullition, les dissolutions de sulfate violet $Cr^2(SO^4)^3 + 18H^2O$ se condensent pour former un sel vert, conformément au mécanisme suivant :

(I) $$2\,Cr^2(SO^4)^3 + H^2O = Cr^4O(SO^4)^5 + SO^4H^2,$$

(1) Recoura, *Recherches sur les sulfates chromiques* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. IV, 1895).

et que, par l'action de la potasse froide, ce sel fournit l'hydrate de sulfochromyle $Cr^4O(SO^4)^4(OH)^2$, qui est une véritable base.

Le même mode de condensation s'étend à l'alun de chrome, de sorte qu'à l'ébullition les solutions d'alun violet fournissent un mélange de pentasulfate chromique, de sulfate potassique et d'acide libre

$$2(SO^4)^4Cr^2K^2 + H^2O = Cr^4O(SO^4)^5 + 2SO^4K^2 + SO^4H^2.$$

Les dissolutions vertes des sels normaux sont identiquement décomposées par la chaleur, c'est-à-dire qu'elles sont assujetties à l'équation (I); car, si l'on ajoute 1^{mol} de baryte dissoute à 2^{mol} de sulfate vert, on constate des dégagements de chaleur qui s'élèvent à 37600^{cal}, 37500^{cal} et 37400^{cal}. Il se forme du sulfate de baryte que l'on peut recueillir (à condition de ne pas ajouter d'eau au précipité) et dont le poids correspond à celui de la baryte ajoutée, si bien entendu le sulfate a bouilli.

Ces nombres sont un peu supérieurs à celui qu'on obtient (37000^{cal}) en versant de l'eau de baryte dans l'acide sulfurique libre et dilué au même taux que dans la solution bouillie. La différence est due sans doute à la non identité des solvants. Quoi qu'il en soit, il est certain que la solution bouillie renferme 1^{mol} d'acide libre; et, comme l'addition d'une nouvelle quantité de base dégage moins de 14000^{cal} pour $0^{mol},5$ $Ba(OH)^2$, c'est que le reste de l'acide est combiné. En un mot, le mode de décomposition est le même pour les dissolutions vertes et pour les dissolutions violettes.

Toutefois la cryoscopie montre que les résultats ne sont pas toujours en parfaite corrélation avec l'équation (I). Suivant que la solution verte a été refroidie plus ou moins brusquement après l'ébullition, l'abaissement cryoscopique varie. Par exemple, j'ai trouvé sur divers échantillons :

	Avant.	Après.
Solution à $\frac{1}{10}$ de molécule.	0,41	0,42
» $\frac{2}{10}$ » .	0,81	0,83
» $\frac{2}{10}$ » .	0,82	0,85 (très vivement refroidi)

Comme nous le verrons, l'ionisation n'intervient pas ici; la variation cryoscopique devrait alors être nulle si le dédoublement était conforme à l'équation

$$2Cr^2(SO^4)^3 + H^2O = Cr^2O(SO^4)^5 + SO^4H^2,$$

car SO^4H^2 a la même valeur cryoscopique qu'un sulfate chromique (1); s'il n'en est pas ainsi, c'est qu'à la suite de l'ébullition la décomposition n'est pas aussi nette que l'indique l'équation (I). Suivant la durée de l'ébullition et l'énergie du refroidissement, l'action chimique va parfois plus loin et donne

$$(II) \qquad Cr^4O(SO^4)^5 + H^2O = Cr^4O^2(SO^4)^4 + SO^4H^2.$$

Si l'on groupe ces deux actions successives :

$$(III) \quad 2Cr^2(SO^4)^3 + 2H^2O = Cr^4O^2(SO^4)^4 + 2SO^4H^2,$$

on voit aussitôt que 2^{mol} de sulfate normal sont capables de fournir 3^{mol} nouvelles (2^{mol} d'acide et 1^{mol} de sulfate basique) en empruntant au solvant une quantité d'eau négligeable, et nécessairement l'abaissement cryoscopique subit une variation correspondante.

Pour démontrer l'existence de la décomposition plus avancée qui répond aux équations (II) et (III), je pars d'une dissolution bouillie qui renferme par litre $\frac{1}{10}$ de molécule $Cr^2(SO^4)^3$ d'après la quantité d'acide chromique traité par le gaz sulfureux et d'après l'analyse

Sur 10^{cm^3}	Cr^2O^3 pour 100...	$0^g,153$ à $0^g,154$
	SO^4Ba » ...	$0^g,683$, soit $2^{mol},94$

(1) Remarquons que l'eau empruntée au solvant n'altère pas sensiblement la masse du solvant dans des solutions étendues que nous étudions.

La solution bouillie possède un abaissement moléculaire plus grand que la solution initiale. J'en prélève 250^{cm^3}, j'étends d'eau, je fais bouillir de nouveau et je refroidis énergiquement par de l'eau glacée jusqu'à 7°, puis j'ajoute de l'eau de baryte en quantité conforme à l'équation (I), soit sensiblement $\frac{25}{2}$ de molécule. J'opère de la même façon sur une autre portion de 250^{cm^3}; mais, au lieu de $\frac{25}{2}$ de molécule $Ba(OH)^2$, je lui ajoute $\frac{30}{2}$ de molécule ou 15^{mol} $Ba(OH)^2$. J'obtiens un dégagement de 37150^{cal} dans le premier cas et un dégagement de 37250^{cal} dans le second, par molécule de baryte. Dans l'eau, l'acide libre dégagerait environ 36800^{cal}. L'identité de ces trois nombres prouve que l'ébullition a déterminé une formation d'au moins 15^{mol} d'acide libre dans chaque portion, ce qui est une quantité supérieure aux $\frac{25}{2}$ de molécule qu'exige la relation (I).

Comme contrôle, j'ai fait de nouveau bouillir la seconde solution déjà modifiée par l'action de 15^{mol} $Ba(OH)^2$; puis, après l'avoir énergiquement refroidie jusqu'à 7°, je lui ai ajouté $2^{mol},3$ de baryte dissoute. La chaleur dégagée s'élève alors à 36400^{cal} par molécule; une nouvelle addition de $2^{mol},3$ dégage 35600^{cal} par molécule. Avant l'ébullition, 1^{mol} de baryte eût à peine dégagé 28000^{cal}. L'ébullition a donc déterminé la mise en liberté d'une notable quantité d'acide sulfurique dans une liqueur renfermant moins de 5 radicaux SO^4 pour un radical en Cr^4.

Cette même action secondaire, formulée par l'équation (II), se manifeste aussi sur le sulfate violet; car la cryoscopie, appliquée immédiatement après le refroidissement énergique de la solution bouillie, accuse un abaissement de $-0,45$. Trois heures après, l'abaissement n'est plus que de $-0,43$, et il est encore de $-0,42$ au bout de 24 heures. Ces variations cryoscopiques sont en rapport avec la réaction secondaire (II) qui indique une augmentation du nombre initial des molécules dissoutes,

et dont la destruction progressive reconstitue ce nombre initial. Ceci constaté, reprenons notre affirmation.

Identification du produit final. — Pour établir que le composé $Cr^2O(SO^4)^5$ est le même, quel que soit le sulfate chromique normal altéré par l'ébullition, je pars de dissolutions à $\frac{1}{10}$ de molécule par litre; je les porte à l'ébullition et je les refroidis de la même façon dans l'eau glacée. Puis, pour que la solution refroidie renferme le mélange $Cr^4O(SO^4)^5 + SO^4H^2$ conforme à l'équation (I), j'attends quelques heures afin de laisser disparaître la réaction secondaire. Je constate alors : 1° que toutes les dissolutions renferment les $\frac{2}{3}$ de leur acide à l'état dissimulé (1); 2° qu'elles se décomposent alors par un faible excès de potasse, en dégageant la même quantité de chaleur, soit :

9830^{cal} par molécule KOH dans le cas du sulfate violet,
9860^{cal} » » vert.

Constitution des sulfates condensés par ébullition. — Ce composé, renfermant 4 radicaux SO^4 dissimulés, s'écrira dans notre hypothèse

$$\begin{array}{ccc} & (OH) \quad (SO^4H) & \\ & | \qquad\quad | & \\ SO^4 = Cr & \qquad & Cr = SO^4 \\ & | \qquad\quad | & \\ SO^4 = Cr - & O - & Cr = SO^4 \end{array}$$

(1) Depuis les expériences de Favre et Valson, le fait est hors de doute en ce qui concerne le sulfate chromique violet. Quant aux sulfates verts, voici une des expériences, toujours concordantes, que j'ai faites sur différentes préparations. Elle est relative à un sulfate préparé par l'action de SO^2 sur CrO^3.

Ce sel titre sur 20$^{cm^3}$ { Cr^2O^3..... 0^g,375 ; SO^4Ba..... 1^g,756

Après ébullition suivie de refroidissement :

	cal
1^{mol} $Cr^2(SO^4)^3 + \frac{1}{2}$ molécule $BaCl^2$ dégagent	7,20
Ajoutons encore $\frac{1}{2}$ » nouveau dégagement..	7,06
» $\frac{1}{2}$ » dégagement.....	0,15

L'ébullition de ce sel tend à former au contact de l'eau

$$SO^4H^2 + \begin{matrix} SO^4 = Cr - O - Cr = SO^4 \\ SO^4 = Cr - O - Cr = SO^4 \end{matrix}$$

ou

$$SO^4H^2 + \begin{matrix} & OH & & OH & \\ SO^4 = & Cr & & Cr & = SO^4 \\ SO^4 = & Cr & - O - & Cr & = SO^4 \end{matrix}$$

Enlevons l'acide libre à mesure qu'il se produit, et, à cet effet, ajoutons progressivement au liquide bouillant la quantité de baryte strictement nécessaire à la neutralisation de la molécule SO^4H^2. Nous obtenons une solution qui, dans $1^l,400$, renferme $\frac{1}{10}$ Cr^2O^3 et qui provoque un abaissement de $0^\circ,14$. La solution initiale de sulfate vert normal, ramenée à 1400^{cm^3}, aurait pour valeur cryoscopique 0,29. La condensation admise ci-dessus $(SO^4)^4Cr^4O^2$ est donc justifiée. Elle implique l'existence d'oxyde condensé de forme

$$\begin{matrix} (OH)^2 = Cr - O - Cr = (OH)^2 \\ (OH)^2 = Cr - O - Cr = (OH)^2 \end{matrix}$$

ou de forme

$$\begin{matrix} & OH & & OH & \\ (OH)^2 = & Cr & & Cr & = (OH)^2 \\ (OH)^2 = & Cr & - O - & Cr & - (OH)^2 \end{matrix}$$

Certaines réactions indiquées par M. Recoura concorderaient plutôt avec la première forme.

Ces oxydes condensés n'ont pas les mêmes propriétés que l'oxyde des sels violets ou des sels verts. J'ai observé que le sulfate violet ou les sels verts normaux précipités quelques heures après leur formation fournissent un oxyde qui se redissout rapidement à froid dans l'acide sulfurique à $\frac{1}{2}$ molécule par litre. Au contraire, la base des sels condensés ne se redissout que lentement. La différence est encore plus marquée quand on se sert d'acide acétique étendu à 2^{mol} par litre environ.

Isomérie des pentasulfates.

La forme $Cr^4(SO^4)^5O$ est susceptible de modifications nombreuses. Il en est une qui apparaît avec la plus grande facilité et se distingue nettement des précédentes. Voici comment je l'obtiens :

Après avoir précipité à froid par l'ammoniaque en léger excès une dissolution de 100^g d'alun de chrome dans 4^l d'eau, j'ai recueilli le précipité sur un filtre et, pour le laver, je l'ai délayé dans plusieurs litres d'eau froide ammoniacale, j'ai filtré de nouveau et lavé finalement par délayage dans l'eau distillée pure.

L'oxyde chromique ainsi obtenu a été dissous dans une quantité insuffisante d'acide sulfurique à 1^{mol} par litre. Au bout de 15 à 20 heures, il n'y a pas de résidu si l'oxyde et l'acide sont exactement dans la proportion $\frac{2Cr^2O^3}{5SO^4H^2}$. Au contraire, avec une plus forte proportion d'oxyde et au contact d'acide plus étendu, il reste de l'oxyde que l'on sépare par filtration. Tout l'acide est combiné dans le liquide filtré, car

$\frac{1}{2}Cr^4O(SO^4)^5 + \frac{1}{2}Ba(OH)^2$ dissous ne dégage que 10300^{cal}.

Même si l'on a fait préalablement bouillir la solution,

$\frac{1}{2}Cr^4O(SO^4)^5 + \frac{1}{2}Ba(OH)^2$ dissous dégage 17200^{cal}.

Ce dernier nombre dépend beaucoup de l'intensité du refroidissement. Le nombre 17200 correspond à l'action rapide de l'eau glacée, tandis qu'à la suite d'un refroidissement par l'eau à 19°, le dégagement tombe à 16350^{cal}.

Le composé obtenu est un corps défini et non pas un mélange ; car, si on l'évapore dans le vide sec à la température ambiante, qu'ensuite on dissolve partiellement le résidu dans l'alcool à 75°, la dissolution alcoolique conserve la même composition que le solide :

Analyse.

	Dissolution alcoolique.	Corps solide.
Cr^2O^3.....	0,112	0,1355
SO^4Ba.....	0,435	0,514

Enfin, ce composé est essentiellement différent des isomères obtenus à 100°, car il ne renferme que 2 radicaux dissimulés, comme le prouve l'action de $BaCl^2$ sur 1^{mol} $Cr^4O(SO^4)^5$ dissoute :

mol			cal
1	$BaCl^2$	dégage	5000
2	»	dégagent	10000
3	»	»	15200
4	»	»	15500

On voit donc que la quatrième molécule de chlorure de baryum n'a pas d'action sensible. De plus, le dégagement 5100 rapporté à 1^{mol} $BaCl^2$ diffère de celui que donnent les pentasulfates préparés à l'ébullition. Ce sont là deux caractères très nets que ne présentent pas les isomères préparés par ébullition des sels normaux.

3° Polymères.

A côté de ces produits condensés avec perte d'eau, un peu de la même manière dont l'éther se rattache à l'alcool, il paraît exister de véritables polymères qui ont entre eux la même relation que le cyanogène avec le paracyanogène, ou l'aldéhyde avec la paraldéhyde.

Un type de ce genre est fourni par le produit que M. Recoura désigne sous le nom de *sulfate vert* et qu'il a obtenu en chauffant le sulfate violet en poudre vers 90°.

M. Recoura lui attribue la formule $Cr^2(SO^4)^3\,8H^2O$. M. Étard préfère la composition $Cr^2(SO^4)^3\,6H^2O$. M. Wyrouboff estime que ce sel, séché à 110°, ne retient que $5H^2O$ qu'il conserve jusqu'à 140°-150° (*loc. cit.*).

Il est excessivement difficile, même dans une étuve parfaitement réglée à 90°, de s'arrêter exactement à la formule $Cr^2(SO^4)^3 + 8H^2O$, et, quand on y parvient, l'action du vide sec enlève encore à peu près $2H^2O$. Au contraire, le produit de M. Wyrouboff, surtout quand on n'a pas dépassé 110°, reprend de l'eau dans une étuve chauffée à 90°; mais, s'il a été porté à 140°, il devient tout à fait insoluble dans l'eau glacée et ne répond plus par conséquent aux propriétés caractéristiques indiquées par M. Recoura. Pour ces motifs, la constitution vraisemblable du sulfate vert nous paraît être $Cr^2(SO^4)^3 + 6H^2O$.

Les dissolutions aqueuses de ce composé, lorsqu'on les porte à 100°, se modifient conformément à l'équation de M. Recoura :

$$2Cr^2(SO^4)^3 + H^2O = Cr^4O(SO^4)^5 + SO^4H^2,$$

ainsi que je l'ai contrôlé par la thermochimie. Il partage ce caractère avec les autres sulfates verts, mais il s'en distingue par une conductibilité électrique notablement plus élevée.

Cryoscopie. — Ce sel, lorsqu'on le dissout dans de l'eau au-dessus de 15°, prend rapidement en dissolution l'état normal $Cr^2(SO^4)^3$. Mais il n'en est plus de même si la dissolution se fait au-dessous de 15°. Voici des nombres obtenus en laissant séjourner les solutions dans un laboratoire dont la température est restée entre 7° et 10°.

	Sel séché	
	à 110°.	à 90°.
Abaissement sitôt dissous.....	0,29	0,21
» 3 heures après.....	0,35	0,33
» 6 » ».....	0,39	0,38
» 24 » ».....	0,415	0,415

La dissolution du sel obtenu à 110° avait duré plus d'une heure et demie, de sorte que les premières portions

dissoutes avaient subi une altération sensible au début des observations. Au contraire, le sel obtenu à 90°, dissous en moins d'un quart d'heure, n'avait pas encore éprouvé l'influence du solvant; on peut donc conclure des chiffres ci-dessus que l'abaissement cryoscopique a doublé du commencement à la fin des expériences. En d'autres termes la molécule initialement dissoute est le double de la molécule finale. Celle-ci étant $Cr^2(SO^4)^3$, la première est $[Cr^2(SO^4)^3]^2$.

Ce sel à l'état solide est en rapport avec la dissolution initiale, il est donc lui-même polymérisé, c'est un sel dichromique de formule

$$Cr^4(SO^4)^6 + 12H^2O.$$

Ce cas de polymérisation n'est pas le propre du sulfate préparé à 90°, les autres sulfates verts possèdent cette propriété même sans avoir subi l'influence d'une élévation de température. Par exemple une dissolution de sulfate vert provenant de l'action des gaz SO^2 sur une dissolution refroidie d'acide chromique a été évaporée dans le vide sec, vers 15°, au moment où elle contenait deux radicaux SO^4 dissimulés. Le solide, déposé après avoir subi l'action du vide sec, répondait à la formule

$$Cr^2(SO^4)^3 9H^2O.$$

Je l'ai dissous rapidement dans de l'eau à 10° et j'ai immédiatement examiné l'abaissement cryoscopique. J'ai trouvé 0°,29 pour une solution renfermant $\frac{1}{10}$ $Cr^2(SO^4)^3$. A la température ordinaire, la solution n'a pas tardé à reprendre la valeur normale 0°,41 que possédait la liqueur première provenant de la réduction de l'acide chromique.

Sur un autre sulfate solide préparé de la même façon par évaporation à froid dans le vide sec, j'ai étudié la vitesse de transformation à 0°, comparativement au sel vert séché à 90°.

Voici les résultats trouvés sur ces sels dissous dans de l'eau froide.

Abaissements cryoscopiques.

	Sulfate préparé	
	à froid.	à 90°.
0 heure.....	53	»
1 ».....	»	54
3 heures.....	62	57
6 ».....	71	61
18 ».....	77	75
48 ».....	80	80
70 ».....	81	82

Conclusions. — Les sels verts à l'état solide semblent tous être des polymères des molécules normales

$$Cr^2(SO^4)^3(H^2O)^n,$$

et celles-ci paraissent n'exister qu'en dissolution. La molécule dissoute apparaît d'abord sous la forme polymère; puis au bout d'un temps, d'autant plus abrégé que la liqueur est moins froide, elle se résout en molécules normales. De sorte que les sels verts solides affectent deux états dissous à la même température et dans le même espace. En assimilant avec M. Van'tHoff l'état dissous à l'état gazeux, le phénomène serait comparable au cas d'un solide possédant deux états de vapeur sous le même volume et à la même température.

Le phénomène est d'ailleurs réversible : à température constante, sous une pression osmotique suffisante (pratiquement obtenue par la concentration du liquide), la vapeur régénère le solide initial. Ces phénomènes de dissolution révèlent donc un état de la matière tout particulier et qui n'avait pas encore été signalé avant ces expériences.

CONDUCTIVITÉS DES SOLUTIONS CHROMIQUES.

Ces conclusions reposent sur l'hypothèse que la molécule chromique est déterminée par la valeur de l'abaissement cryoscopique; et j'ai basé cette hypothèse sur le fait que l'abaissement cryoscopique des solutions sulfuriques diminue dans le rapport de 3 à 1 quand elles se trouvent associées au sesquioxyde de chrome, quel que soit le sel formé, bleu ou vert. Mais il faut le prouver. On admet aujourd'hui que l'abaissement cryoscopique A est fonction de la somme des molécules chimiques et des ions formés par la dissolution. Ainsi, N molécules $Cr^2(SO^4)^3$ entrant en dissolution, n molécules formeront p ions et la différence $N-n$ restera sous la forme moléculaire $Cr^2(SO^4)^3$. Dans ce cas, k étant une constante :

$$\begin{aligned} A &= k[N - n + pn], \\ &= k[N + n(p-1)]. \end{aligned}$$

Comme $p-1$ n'est jamais inférieure à 1, le nombre des ions joue presque un rôle prépondérant dans la valeur de A. Je vais démontrer que, pour les dissolutions chromiques, l'ionisation n'a aucune influence et que, chaque fois que la constante A subit une perturbation, cette perturbation est due à des décompositions chimiques qu'il est possible de mesurer par la thermochimie. C'est un fait que nous avons déjà constaté dans la production des sulfates condensés par l'ébullition des dissolutions (*voir* p. 454 et 455). Voici un autre exemple tiré d'une dissolution à $\frac{2}{10}$ $Cr^2(SO^4)^3$ obtenue à froid.

Par suite d'une réduction un peu trop rapide de CrO^3 par SO^2, l'abaissement cryoscopique qui devrait être 0,82 atteint 0,84. J'en conclus que le sulfate $Cr^2(SO^4)^3$ s'est hydrolysé par l'eau du dissolvant conformément à l'équation

$$Cr^2(SO^4)^3 + 2H^2O = SO^4H^2 + Cr^2(SO^4)^2(OH)^2,$$

par exemple. Le nombre des molécules salines s'est augmenté du nombre des molécules SO^4H^2 environ dans la proportion $\frac{2}{82}$. Si, en effet, j'ajoute à la solution, vers 5°, une quantité de potasse titrée (à $\frac{1}{2}$ molécule par litre) et calculée d'après les données précédentes, je trouve que le dégagement de chaleur s'élève à 15700^{cal} par molécule KOH, au lieu de 11700^{cal} que donne dans des conditions identiques une solution cryoscopant 0,82. Or 15700 est le chiffre qui résulte de la saturation de KOH par l'acide sulfurique dilué.

On voit donc bien que la perturbation cryoscopique est en rapport avec le nombre des molécules nouvelles engendrées par la réaction du solvant sur le sel initial; attendu que la quantité d'eau dissolvante qui entre en réaction est négligeable par rapport à la masse totale de l'eau.

Montrons maintenant que l'ionisation des dissolutions chromiques n'a pas d'influence sensible sur la valeur de A.

A cet effet j'ai étudié la conductivité des sulfates chromiques isomères dans des conditions de dilution très variées où l'emploi du courant alternatif et du téléphone nécessite le remplacement du dispositif de Kohlrausch par celui que MM. Dongier et Lesage ont décrit dans le *Bulletin de la Société philomathique*, de 1895. On évite de cette façon les effets d'induction et l'on obtient des extinctions parfaites avec le monotéléphone Mercadier.

Je ne donne ici que les chiffres relatifs aux dissolutions dont l'abaissement cryoscopique a été déterminé.

Conductivité à 0° des solutions chromiques.

	Concentration.	
	$\frac{1}{16}$ mol.	$\frac{1}{10}$ mol.
Sulfate préparé à 90°.....	0,0113	0,0198
Sulfate bidissimulé nouveau..	0,00806	0,0133
Sulfate bidissimulé ancien....	0,0088	0,0142
Sulfate violet.....	0,0078	

Dans chaque colonne, les nombres sont en rapport avec le degré d'ionisation des dissolutions, et ils sont très dissemblables. Au contraire, les teneurs en sulfate $Cr^2(SO^4)^3$ sont les mêmes et l'abaissement cryoscopique moléculaire est constant.

Bien plus, la dissolution qui conduit le mieux le courant (sulfate à 90°) contient un composé que M. Wyrouboff a assimilé aux éthers organiques, c'est-à-dire qui n'est pas ionisé, et les conclusions de ce savant en ce qui concerne cette assimilation ne sont mises en doute par personne, donc, à l'encontre des idées admises :

Le degré d'ionisation ne semble pas avoir ici d'effet sensible sur l'abaissement cryoscopique, et, chaque fois que cet abaissement varie, le nombre des molécules chimiques contenues dans les dissolutions change d'une manière correspondante.

Continuons l'examen de cette question :

J'ai montré que les sulfates verts solides, sitôt dissous dans l'eau glacée, ont un abaissement cryoscopique environ deux fois plus petit que celui qui caractérise la dissolution abandonnée pendant quelques heures vers 15°. J'ai étudié les variations corrélatives des conductivités dans de telles solutions, et j'ai constaté qu'elles augmentent quand, sous l'influence du temps, on passe de la forme condensée à la forme normale $Cr^2(SO^4)^3$.

Voici les résultats :

Conductivités.

	Solution immédiate.	Solution vieillie.
Sulfate fait à 90°.....	0,01	0,0113
Sulfate concentré à froid....	0,073	0,080

Les écarts sont plus faibles que ceux du Tableau précédent. On peut donc admettre qu'ici encore l'ionisation

est sans influence sur l'abaissement cryoscopique, de sorte que, dans la formule $A = K[N + n(p-1)]$, n est négligeable, et qu'en conséquence, quand l'abaissement cryoscopique passe de $\frac{A}{2}$ à A, le nombre des molécules double.

Terminons par une remarque :

Le dernier Tableau montre que la conductivité de la solution augmente quand le corps dissous se dépolymérise. Il en est de même en général quand la dilution augmente. Il semble donc que la dilution agisse sur la conductivité en favorisant la dépolymérisation du corps dissous et non pas en l'ionisant, de sorte que la conductivité serait en rapport avec le nombre des molécules chimiques dédoublées par le solvant.

RÉSUMÉ.

Nous avons montré qu'en dissolution les sulfates verts se rattachent à trois types qui diffèrent entre eux par le nombre des radicaux SO^4 dissimulés, et que, toutes les fois qu'une molécule d'eau vient modifier la constitution du sel vert, un des radicaux dissimulés se transforme en radical salin. De sorte que, si l'on attribue arbitrairement au sulfate tridissimulé la formule $Cr^2(SO^4)^3$ ou $SO^4\begin{matrix}\diagup Cr = SO^4 \\ \diagdown Cr = SO^4\end{matrix}$ on a la série de sels :

I. *Formes normales.*

1. Tridissimulée $Cr^2(SO^4)^3$
2. Bidissimulée $Cr^2(SO^4)^3\,OH^2$
3. Monodissimulée $Cr^2(SO^4)^3(H^2O)^2$
4. Violette $Cr^2(SO^4)^3(H^2O)^3$

Chacune de ces formes comportant vraisemblablement une série d'isomères dont les propriétés sont assez voisines.

I *bis*. — A ces formes correspondent des sels acides

partiellement ou pas du tout dissimulés tels que

$$(OH)^2Cr^2(SO^4H)^4.$$

II. *Formes condensées.* — Lorsque l'on chauffe les dissolutions de ces sels, elles commencent à se transformer vers 80°, mais beaucoup plus vite à 100° et à l'ébullition, conformément à la réaction indiquée par M. Recoura pour le sulfate violet

$$Cr^2(SO^4)^3 n\,H^2O = SO^4H^2 + Cr^4O(SO^4)^5 + (n-1)H^2O.$$

Le pentasulfate final est sensiblement le même quel que soit le sel normal initial. Toutefois la forme

$$Cr^4O(SO^4)^5 + m\,H^2O$$

comprend elle aussi un certain nombre d'isomères. Tel est par exemple le sulfate que j'ai obtenu à froid par dissolution de l'oxyde chromique en excès dans l'acide étendu, et purifié par l'alcool.

III. *Formes polymères.* — Lorsque, au contraire, on évapore les dissolutions vertes normales, les sels solides sont polymérisés, et il en est de même du sulfate vert préparé à 90° par M. Recoura.

IV. — Ces sels polymérisés existent sous deux états dissous, à la même température et sous le même volume, et l'état stable est précisément celui des dissolutions normales mentionné au paragraphe I.

V. — L'étude cryoscopique de ces corps, comparée à l'examen de leur conductivité électrique, montre que l'ionisation est sans influence sur la constante cryoscopique, à l'inverse de ce que l'on admet pour les chlorures alcalins.

Des travaux en cours montreront dans quelle mesure l'examen spectroscopique des solutions confirme ou modifie le détail de ces premiers résultats.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES HYDRURES D'ANTHRACÈNE ET DE LEURS DÉRIVÉS;

PAR M. MARCEL GODCHOT.

INTRODUCTION.

L'étude des composés hydroaromatiques était restée très incomplète jusqu'à ces dernières années; si l'on fait abstraction du groupe des carbures terpéniques, les dérivés les plus simples tels que le cyclohexane et ses homologues directs étaient à peine connus. Cette lacune tenait certainement son explication dans la préparation difficile des matières premières pouvant servir de point de départ à des travaux de recherches.

Le plus grand nombre des carbures hydroaromatiques étudiés se rencontraient dans les pétroles du Caucase ou de Galicie; mais leur séparation était extrêmement délicate. Quelques-uns avaient été néanmoins préparés synthétiquement par réduction des dérivés aromatiques correspondants. C'est ainsi que M. Berthelot, en hydrogénant la benzine au moyen de l'acide iodhydrique, avait obtenu l'hexane normal (1). De même Wreden obtint le perhydrure de naphtaline par hydrogénation de la naphtaline au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge (2).

Ces méthodes, d'application laborieuse, ne permirent à leurs auteurs que d'entrevoir les propriétés, parfois très intéressantes, des produits obtenus.

Un récent procédé d'hydrogénation, dû à MM. Sabatier

(1) BERTHELOT, *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 760. — *Bull. Soc. chim.*, t. IX, p. 16. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XX, 1870.

(2) WREDEN, *Lieb. Ann.*, t. CLX, p. 271.

et Senderens, rend chaque jour des services nombreux ; c'est ainsi qu'il permet d'obtenir très facilement la plupart des composés hydroaromatiques, en partant des dérivés aromatiques correspondants (1). En appliquant à des corps très variés leur méthode extrêmement ingénieuse, basée sur les propriétés catalytiques du nickel réduit, ces deux savants ont pu préparer un grand nombre de dérivés hydroaromatiques. Pour n'en citer que quelques exemples, nous indiquerons la préparation du cyclohexane, du tétrahydrure de naphtaline, du tétrahydrure d'acénaphtène, du cyclohexanol, etc.

En utilisant la même réaction hydrogénante, M. Brunel a pu étudier, d'une façon très complète, le cyclohexane et le cyclohexanol (2), les thymomenthols et les thymomenthones (3) ; de même, M. Leroux s'est livré à d'importants travaux sur les hydrures de naphtaline et les hydronaphtols (4) ; M. Breteau, sur les hydrures de phénanthrène (5) ; M. Eykmann, sur les cyclopentadiènes (6).

Dans le but de contribuer à la connaissance de ce groupe de substances, nous avons entrepris l'étude des hydrures d'anthracène. Les résultats que nous avons obtenus feront l'objet du présent Mémoire. Avant de les exposer, nous résumerons les travaux publiés antérieurement sur les hydrures d'anthracène et leurs dérivés.

La plupart des chimistes ayant l'habitude de désigner dans la formule de constitution de l'anthracène par la let-

(1) SABATIER et SENDERENS, *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 1358; t. CXXXII, p. 211 et 566.

(2) BRUNEL, *Thèse de Doctorat* (*Fac. Sciences Paris*, 1905).

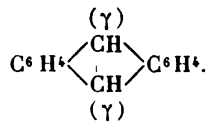
(3) BRUNEL, *Comptes rendus*, t. CXXXVII, p. 1268.

(4) LEROUX, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 672; t. CXL, p. 590; t. CXLI, p. 46-47.

(5) BRETEAU, *Comptes rendus*, t. CXL, p. 942.

(6) EYKMANN, *Chemisch. Weekbled*, t. I, p. 7; *Chem. centr.*, 1903, p. 989.

tre γ les positions occupées par les deux atomes de carbone du noyau médian, nous nous conformerons, dans la suite, à cette notation, d'ailleurs très commode :



Historique. — Bien que le nombre des hydrures d'anthracène prévus par la théorie soit très élevé, quatre seulement se trouvent actuellement décrits dans la littérature chimique. Parmi ces hydrures, seul le dihydrure d'anthracène γ se prépare par des procédés relativement faciles.

Le dihydrure d'anthracène γ, $C^6H^4\begin{smallmatrix}CH^2\\CH^2\end{smallmatrix}C^6H^4$, fut signalé, en 1868, par Græbe et Liebermann, au cours de leur mémorable travail sur l'anthracène (1). Ces deux savants l'obtinrent par hydrogénation de l'anthracène au moyen, soit de l'alcool et de l'amalgame de sodium, soit de l'acide iodhydrique. Cet hydrure est peu important par lui-même; il présente pourtant un assez grand intérêt par suite des composés oxygénés hydroanthracéniques qui s'y rattachent et qui prennent naissance par action des différents agents réducteurs sur l'anthraquinone.

L'anthraquinone, $C^6H^4\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}C^6H^4$, signalée par Laurent, en 1835, dans les produits d'oxydation de l'anthracène (2), étudiée ensuite par Anderson (3), puis par

(1) Græbe et Liebermann, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, Suppl. Band. VII, p. 257.

(2) Laurent, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. LX, 1835, p. 220 et t. LXVI, p. 148.

(3) Anderson, *Edimb. Roy. Soc. Transact.*, 1861, t. XXII, p. 3 et 681.

Græbe et Liebermann (1), est susceptible de donner, par réduction ménagée, différents composés hydroanthracéniques, qui peuvent être considérés comme des dérivés oxygénés du dihydrure d'anthracène γ; cette dernière observation peut du reste s'appliquer à l'anthraquinone elle-même.

Liebermann et Gimbel, en utilisant l'action réductrice de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur l'anthraquinone en solution acétique, préparèrent l'anthranol

$$C^6H^4\begin{cases}C(OH)\\ \|\\ CH\end{cases}C^6H^4 \ (^2);$$

ce composé alcoolique semble se comporter dans diverses réactions comme étant un acétone, de formule tautomère, $C^6H^4\begin{cases}CO\\ CH^2\end{cases}C^6H^4$, désigné généralement sous le nom d'*anthrone*.

Von Perger, en réduisant l'anthraquinone par le zinc en poudre et l'ammoniaque, obtint également un alcool hydroanthracénique, le dihydroanthranol

$$C^6H^4\begin{cases}CH\,OH\\ CH^2\end{cases}C^6H^4 \ (^3).$$

Liebermann, enfin, par réduction de l'anthraquinone au moyen du zinc en poudre et de la soude caustique, prépare l'α-oxanthranol, $C^6H^4\begin{cases}CO\\ CH\,OH\end{cases}C^6H^4$ (4).

Plus récemment MM. Haller et Guyot d'une part (5),

---

(1) Græbe et Liebermann, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, Suppl. VII, p. 257.

(2) Liebermann et Gimbel, *D. chem. G.*, t. XX, 1854.

(3) Von Perger, *J. prakt. Chem.*, 2e série, t. XXIII, p. 146.

(4) Liebermann, *Ann. Chem.*, t. CCXII, p. 65.

(5) Haller et Guyot, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 795; *Ibid.*, p. 979.

MM. Guyot et Sthœling de l'autre (1), préparent de nombreux composés dihydroanthracéniques γ substitués en faisant réagir sur l'anthraquinone les dérivés organomagnésiens des carbures halogénés.

Outre le dihydrure d'anthracène γ, on connaissait antérieurement à nos recherches trois autres hydrures d'anthracène.

Un hexahydrure d'anthracène γ, $C^{14}H^{16}$, avait été obtenu par Græbe et Liebermann en hydrogénant l'anthracène ou le dihydrure d'anthracène γ au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge à 200° (2).

En utilisant la même réaction hydrogénante, mais en opérant à 250°, Lucas réussit à obtenir un décahydrure d'anthracène, $C^{14}H^{20}$, et même le perhydrure d'anthracène, $C^{14}H^{24}$ (3).

Le mode d'obtention, très délicat, de ces trois derniers hydrures n'en a pas pu permettre jusqu'ici une étude approfondie : on ne connaît aucun dérivé hydroanthracénique pouvant s'y rattacher.

Tels étaient les faits connus sur les hydrures d'anthracène lorsque nous avons commencé nos recherches.

Ordre adopté. — La méthode de MM. Sabatier et Senderens, appliquée à l'anthracène, nous a fourni des résultats très satisfaisants dans un certain nombre de cas; elle nous a permis de préparer plusieurs nouveaux hydrures d'anthracène par hydrogénation directe de l'anthracène. Nous avons obtenu également d'autres hydrures d'anthracène en ayant recours à diverses réactions telles que la déshydratation ou la réduction de divers alcools hydroanthracéniques obtenus dans le cours de nos recherches.

---

(1) GUYOT et STHŒLING, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 211.

(2) GRÆBE et LIEBERMANN, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, Suppl. VII, p. 257.

(3) LUCAS, *D. chem. G.*, t. XXI, p. 2510.

Dans l'étude des hydroanthracènes ainsi préparés, nous avons isolé les différents dérivés que ces hydrures fournissent sous l'action des principaux réactifs.

Nous nous proposons d'exposer dans l'ordre suivant les résultats obtenus.

Chapitre I. — Application de la méthode d'hydrogénation catalytique au nickel à la préparation des hydrures d'anthracène.

Chapitre II. — Tétrahydrure d'anthracène β.

Chapitre III. — Octohydrure d'anthracène γ.

Chapitre IV. — Hexahydroanthrone et dérivés.

Chapitre V. — Dihydro-β-oxanthranol et dérivés.

Chapitre VI. — Perhydrure d'anthracène.

Conclusions.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie organique de l'École supérieure de Pharmacie de Paris, sous la direction de mon bienveillant maître, M. le professeur Jungfleisch. Les conseils éclairés, qu'il a toujours bien voulu nous donner, nous ont permis de poursuivre cette étude et de la mener à bonne fin. Nous sommes très heureux de pouvoir lui exprimer ici notre très vive gratitude et notre respectueux attachement.

CHAPITRE I.

APPLICATION DE LA MÉTHODE D'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE AU NICKEL A LA PRÉPARATION DES HYDRURES D'ANTHRACÈNE.

La méthode d'hydrogénation catalytique au moyen du nickel, réduit de son oxyde à basse température, découverte par MM. Sabatier et Senderens, est susceptible d'être appliquée à l'anthracène. En suivant les indications

générales que ces deux savants ont publiées (1), il nous a été possible, après de nombreux essais, d'obtenir différents hydrures d'anthracène.

D'une façon générale, le mode d'obtention de ces hydrures consiste à entraîner la vapeur d'anthracène par un courant d'hydrogène sur le métal catalyseur. La quantité d'hydrogène fixée sur le noyau anthracénique dépend des proportions respectives d'anthracène et d'hydrogène ainsi que de la température. Nous avons pu scinder l'hydrogénation en trois phases principales : 1° fixation de 4^{at} d'hydrogène; 2° fixation de 8^{at} d'hydrogène; 3° fixation simultanée de 12^{at} et de 14^{at} d'hydrogène.

Avant d'entrer plus avant dans l'exposé détaillé de la préparation proprement dite de chacun des hydrures obtenus par nous, nous décrirons au préalable le mode opératoire employé, ce dernier s'appliquant à tous les cas que nous avons envisagés.

Appareil de chauffage électrique. — L'appareil se compose d'un tube de verre mince, de $0^{m},90$ de long, de 25^{mm} à 30^{mm} de diamètre, étiré à l'une de ses extrémités et fermé à l'autre par un bouchon de caoutchouc, percé d'un trou donnant passage au tube d'arrivée d'hydrogène. Le tube étant garni de ponce recouverte d'oxyde de nickel hydraté, la première opération consiste à réduire cet oxyde par l'hydrogène à température convenable. Nous avons employé indifféremment deux modes de chauffage qui nous ont donné respectivement de bons résultats.

Le premier procédé, utilisé déjà avec succès par M. Brunel dans la préparation du cyclohexane et du cyclohexanol ainsi que dans d'autres réactions (2), est basé sur l'emploi du chauffage électrique. A cet effet,

(1) SABATIER et SENDERENS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e s., t. IV, p. 433.

(2) BRUNEL, Thèse de Doctorat (*Fac. Sciences Paris*, 1905, p. 6).

le tube, placé dans une spirale de ferro-nickel ayant environ 1^{mm} de diamètre, à spires distantes de 1^{mm} à $1^{mm},5$, est enveloppé de laine de scorie fortement tassée; le tout est ensuite placé dans une boîte en bois de même longueur que le tube. On incline légèrement la boîte, à l'aide de supports, de façon à placer en bas la partie étirée du tube. Au moyen de résistances supplémentaires convenables, il est alors facile de porter le tube à la température adoptée dans chaque opération.

Appareil de chauffage par bain d'huile. — Le second procédé de chauffage, plus économique et aussi commode que le précédent, nous a rendu de très grands services ainsi qu'à MM. Breteau et Leroux qui l'expérimentaient en même temps que nous. Il consiste à se servir d'une étuve à huile, inclinée légèrement et traversée par deux tubes à l'intérieur desquels on peut disposer deux autres tubes de verre remplis de ponce nickelée. A l'aide d'un régulateur de température, il est possible de régler l'arrivée du gaz qui alimente les becs Bunsen, placés en dessous de l'étuve; on peut ainsi maintenir l'huile et, par conséquent, les tubes, à la température jugée convenable pour chaque expérience.

Hydrogène employé. — L'hydrogène utilisé provenait d'un appareil Deville, à grandes dimensions, perfectionné de façon à fournir le gaz toujours sous la même pression. Après avoir barboté dans une série de flacons laveurs renfermant des solutions de potasse, de permanganate de potassium alcalin, de bichromate acide de potassium, d'acide sulfurique concentré, l'hydrogène traverse ensuite un tube en verre d'Iéna, rempli de tournure de cuivre, chauffé au rouge. Après une dernière dessiccation dans un laveur à acide sulfurique, le gaz pénètre ensuite dans le tube à nickel.

Réduction de l'oxyde de nickel. — Nous avons toujours effectué cette réduction entre 255° et 260°, l'acti-

vité hydrogénante du métal obtenu se trouvant alors être maxima. Pendant cette opération, l'hydrogène peut passer assez vite. Lorsqu'il ne se condense plus d'eau à l'extrémité du tube, la réduction est terminée; ce résultat est atteint au bout de 8 à 10 heures. Le métal possède alors le pouvoir catalytique hydrogénant qu'il peut conserver très longtemps, si l'on évite soigneusement toute rentrée d'air.

Anthracène employé. — L'anthracène, que nous avons utilisé pour l'hydrogénation, était un carbure commercial, titrant 80 pour 100 d'anthracène vrai. Au début de nos recherches, il nous avait paru nécessaire de le purifier. Pour effectuer cette purification, nous avons suivi le procédé de Zeidler (1) qui consiste à arroser 500^{g} d'anthracène impur avec de l'éther acétique de manière à obtenir une bouillie liquide qu'on maintient à une douce chaleur pendant 48 heures; après ce traitement, on filtre à la trompe et on lave le dépôt avec de l'éther acétique froid aussi longtemps que celui-ci passe coloré en brun. On sèche le résidu et on le fait cristalliser dans l'acide acétique cristallisable; enfin, on sublime les cristaux après dessiccation. On obtient ainsi l'anthracène en belles lamelles, fluorescentes, fusibles à 210°.

Nous avons reconnu dans la suite que cette purification était inutile. En hydrogénant directement le carbure, nous avons constaté qu'avec l'anthracène employé, titrant 80 pour 100, fourni par la Société des matières colorantes de Saint-Denis, la plus grande partie des impuretés restait dans les nacelles qui servent à introduire le carbure dans le tube hydrogénant. Nous effectuons, en effet, une sublimation de l'anthracène dans le tube même, à une température relativement basse, procédé essentiellement commode et avantageux pour purifier l'anthracène. Les

(1) ZEIDLER, *Sitzungsber. d. Wien. Acad.*, t. LXXI, p. 427.

produits d'hydrogénation, obtenus dans les deux cas, s'étant trouvés rigoureusement identiques, nous avons renoncé dès lors à la première purification.

A. — Préparation du tétrahydrure d'anthracène β.

Cet hydrocarbure s'obtient en opérant l'hydrogénation de l'anthracène à une température voisine de 260° (1).

L'anthracène, fondu dans une capsule de porcelaine, est coulé dans une nacelle en clinquant, de 1^{dm} de longueur et dont les dimensions permettent l'introduction facile dans le tube hydrogénant. Cette nacelle, pouvant contenir 10^{g} de carbure, est ensuite placée dans la partie la plus élevée du tube maintenu à 260°; pendant cette manipulation, il est nécessaire d'amener l'hydrogène par l'extrémité inférieure du tube, afin d'éviter une réoxydation partielle du tube. L'introduction de la nacelle opérée, on renverse le sens du courant d'hydrogène. L'anthracène, se sublimant rapidement à la température de 260°, est entraîné par l'hydrogène au contact du métal réduit. On a réglé au préalable le passage du gaz à la vitesse de 50^{cm^3} par minute.

Pour recueillir les produits formés dans l'hydrogénation, on réunit l'extrémité inférieure du tube à un ballon bitubulé. Les hydrures d'anthracène se présentant sous forme solide à la température ordinaire, il convient de chauffer légèrement le col de ce ballon, afin d'éviter toute obstruction. En garnissant la nacelle toutes les 4 heures, on prépare 3^{g} à 4^{g} d'un mélange d'hydrures par tube et par heure.

Parmi les hydrures, obtenus en opérant ainsi à 260°, un tétrahydrure d'anthracène, $C^{14}H^{14}$, domine de beaucoup. Des cristallisations répétées du mélange brut, ré-

(1) Godchot, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 604.

sultant de l'hydrogénation dans l'alcool ordinaire, permettent d'isoler ce carbure dans un grand état de pureté ; il est fusible à 89°. Nous étudierons ce tétrahydrure d'anthracène dans le Chapitre suivant.

Les eaux mères alcooliques provenant de la purification du tétrahydrure d'anthracène renferment un mélange de plusieurs carbures, dont la séparation présente une grande difficulté. Il est préférable de se servir de ce mélange comme matière première pour la préparation d'hydrures plus riches en hydrogène.

B. — Préparation de l'octohydrure d'anthracène γ.

L'octohydrure d'anthracène γ se prépare en utilisant les appareils décrits précédemment. Il est nécessaire de changer notablement les conditions indiquées pour le tétrahydrure d'anthracène.

Pour atteindre un rendement satisfaisant, la température à laquelle s'effectue l'hydrogénation doit être abaissée aux environs de 200°-205°. L'hydrogène ne doit passer qu'à la vitesse de 20^{cm^3} à la minute. On n'utilise enfin par jour (10 heures) qu'une seule nacelle renfermant 10^g d'anthracène. Si l'on se place dans ces conditions, avec un nickel très actif, on obtient l'octohydrure d'anthracène, $C^{14}H^{18}$; on purifie celui-ci par des cristallisations répétées dans l'alcool ordinaire. Il constitue de belles tables, incolores, fusibles à 71°.

Lorsque l'activité du nickel commence à diminuer, on recueille comme produit de l'hydrogénation un mélange d'hydrures moins riches en hydrogène, qui peut cependant être utilisé pour l'obtention de l'octohydrure d'anthracène ; il suffit de les faire passer une seconde fois dans le tube hydrogénant porté à la température de 200°.

Nous avons préparé également l'octohydrure d'anthra-

cène en hydrogénant à 200° le tétrahydrure d'anthracène β ou le dihydrure d'anthracène γ.

Nous avons, en outre, constaté que l'anthraquinone, hydrogénée au contact du nickel à la température de 240°, donnait naissance à l'octohydrure d'anthracène. Ce résultat nous a montré qu'il était possible d'effectuer la réduction catalytique des composés acétoniques (1); ce fait a été généralisé depuis par M. Darzens (2).

Le Chapitre III sera consacré à décrire les propriétés de l'octohydrure d'anthracène γ; par les nombreux dérivés hydro-anthracéniques qu'il nous a fournis, ce carbure est de beaucoup le plus intéressant des hydrures d'anthracène que nous avons préparés.

C. — Préparation du perhydrure d'anthracène.

L'octohydrure d'anthracène est susceptible de fixer 6 atomes d'hydrogène pour donner naissance au perhydrure d'anthracène, carbure obtenu antérieurement par Lucas, en hydrogénant l'anthracène au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge (3).

Nous avons préparé le perhydrure d'anthracène en hydrogénant l'octohydrure d'anthracène au moyen du nickel réduit (4). La température adoptée dans cette hydrogénation était de 175°-180°; l'hydrogène ne passait qu'à une vitesse très faible. Dans ces conditions, le rendement en perhydrure d'anthracène n'est vraiment élevé qu'avec un métal à son maximum d'activité, c'est-à-dire seulement pendant les premiers jours qui suivent la réduction de l'oxyde de nickel. Après cette période, on obtient un mélange de deux hydrures que l'on sépare au

(1) Godchot, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 604.
(2) Darzens, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 868.
(3) Lucas, *D. chem. G.*, t. XXI, p. 2510.
(4) Godchot, *Comptes rendus*, t. CXLI, p. 1028.

moyen de traitements à l'alcool : l'un, cristallisé, fusible à 88°, est le perhydrure, $C^{14}H^{24}$; l'autre, liquide, est le dodécahydrure, $C^{14}H^{22}$. Nous reviendrons plus loin sur ces deux hydrocarbures.

Observations. — En résumé, on voit qu'il est possible d'obtenir différents hydrures d'anthracène au moyen de la réaction de MM. Sabatier et Senderens. Il est important de faire remarquer que le nombre des atomes d'hydrogène fixés sur l'anthracène dépend de la température maintenue pendant l'hydrogénation ; ce nombre augmente lorsque la température diminue. On peut représenter ce résultat dans le Tableau suivant :

Température.	Nombre des atomes d'hydrogène fixés.	Hydrures obtenus.
260°	4	$C^{14}H^{14}$
200°-205°	8	$C^{14}H^{18}$
175°-180°	12 et 14	$C^{14}H^{22}$ et $C^{14}H^{24}$

Cette remarque semble du reste commune à d'autres carbures aromatiques. MM. Sabatier et Senderens ont obtenu le tétrahydrure de naphtaline en hydrogénant la naphtaline à 200° (1); depuis, M. Leroux a montré qu'en effectuant cette hydrogénation à une température plus basse, fixée par lui à 150° (2), il était possible d'obtenir le perhydrure de naphtaline.

D'une façon générale, les composés hydroanthracéniques obtenus diffèrent notablement des composés anthracéniques ordinaires ; les différences de propriétés physiques sont assez accentuées. Le point de fusion ainsi que le point d'ébullition des dérivés hydroanthracéniques sont fortement abaissés ; leur solubilité dans la plupart des dissolvants usuels est bien plus grande. Ces composés

(1) Sabatier et Senderens, *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 1287.
(2) Leroux, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 672.

ne possèdent, en général, aucune coloration; c'est ainsi que les octohydrures d'anthracène halogénés sont incolores, alors que les anthracènes chlorés ou bromés sont colorés en jaune.

Quant aux propriétés chimiques des hydrures d'anthracène, elles sont particulièrement intéressantes à étudier dans le cas de l'octohydrure d'anthracène, dont l'aptitude réactionnelle vis-à-vis des différents agents chimiques est remarquable.

CHAPITRE II.

TÉTRAHYDRURE D'ANTHRACÈNE β, $C^{14}H^{14}$.

Dans le Chapitre précédent, nous avons exposé la préparation d'un tétrahydrure d'anthracène. Nous décrirons maintenant les propriétés physiques et chimiques de cet hydrure.

Propriétés. — Le tétrahydrure d'anthracène β s'obtient, comme nous l'avons indiqué plus haut (p. 477), en hydrogénant l'anthracène au moyen du nickel, à la température de 260°. Par des cristallisations répétées dans l'alcool ordinaire du produit brut résultant de l'hydrogénation, il est facile d'isoler le tétrahydrure d'anthracène cristallisé dans un grand état de pureté. Ce carbure cristallise sous forme de tablettes incolores, fusibles à 89°.

Analyse du tétrahydrure d'anthracène. — Trouvé pour 100 : C = 92,01 et 92,12; H = 7,83 et 7,89. Calculé pour $C^{14}H^{14}$: C = 92,31; H = 7,69.

Le tétrahydrure d'anthracène β est sublimable à une température très peu supérieure à son point de fusion. Il distille à la pression ordinaire, sans décomposition, entre 309°-313° (n. cor.). Il est insoluble dans l'eau, peu soluble à chaud dans l'alcool et l'acide acétique; son meil-

leur dissolvant est la benzine bouillante. Les solutions présentent une superbe fluorescence bleue. La vapeur d'eau l'entraîne difficilement.

Ce carbure donne une coloration rouge avec l'acide picrique.

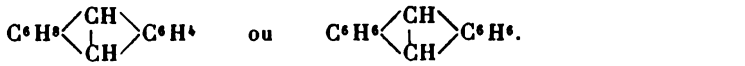
Le tétrahydrure d'anthracène β perd aisément 4 atomes d'hydrogène dans diverses réactions où il donne des dérivés anthracéniques : il se conduit ainsi comme l'anthracène et comme le dihydrure d'anthracène obtenu par Græbe et Liebermann (1). Par exemple, l'oxydation à l'acide chromique le transforme en anthraquinone, c'est-à-dire dans le produit d'oxydation de l'anthracène.

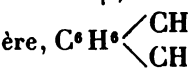
De même, sous l'action du chlore ou du brome, ce tétrahydrure dégage HCl ou HBr et produit le dichloroanthracène γ ou le dibromoanthracène γ, composés que fournit l'anthracène dans les mêmes circonstances.

L'absence de formation de composés hydroanthracéniques en partant du tétrahydrure d'anthracène β ne nous a pas permis de déterminer la position exacte dans le noyau anthracénique des 4 atomes d'hydrogène ajoutés. Néanmoins, nous inclinons à penser que l'anthracène n'a pas fixé d'hydrogène en γ; des observations antérieures de nombreux savants, parmi lesquels Liebermann, appuient cette hypothèse; on a observé, en effet, que les composés anthracéniques, renfermant la barre d'attache unissant les deux carbones γ, présentent en solution une très belle fluorescence bleue caractéristique; au cours de ces recherches, nous avons nous-même vérifié souvent l'exactitude de ce fait. Or, les solutions de tétrahydrure d'anthracène β présentent la fluorescence bleue; il nous est donc permis d'admettre, avec quelques réserves, que la formule de ce carbure possède cette barre d'at-

(1) GRÆBE et LIEBERMANN, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, Suppl. VII, p. 257.

tache; ce tétrahydrure d'anthracène pourrait donc être représenté par l'une ou l'autre des deux formules schématiques suivantes :



Nous avons désigné cet hydrocarbure sous le nom de tétrahydrure d'anthracène β, afin de le différencier d'un autre hydrure isomère,  , que nous décrirons ailleurs (p. 525) sous le nom de *tétrahydrure* γ.

CHAPITRE III.

OCTOHYDRURE D'ANTHRACÈNE γ, $C^{14}H^{18}$.

Propriétés. — L'octohydrure d'anthracène γ est plus stable que le tétrahydrure d'anthracène décrit dans le Chapitre précédent. Il nous a fourni de nombreux dérivés hydroanthracéniques qui nous ont permis de développer beaucoup son étude.

Comme nous l'avons indiqué (p. 478), ce carbure se prépare assez facilement en hydrogénant l'anthracène ou le tétrahydrure d'anthracène β au moyen du nickel réduit, chauffé à 200°-205°. Le produit brut de l'hydrogénation, dissous dans l'alcool chaud, abandonne, par refroidissement, des cristaux d'octohydrure d'anthracène pur.

L'octohydrure d'anthracène γ cristallise en petites tables, incolores, transparentes, fusibles à 71°; il se sublime au-dessus de son point de fusion. Il distille sans décomposition sous la pression ordinaire entre 292°-295° (n. cor.).

Analyse de l'octohydrure d'anthracène. — Trouvé pour 100 : C = 89,89 et 90,00; H = 9,76 et 9,72. Calculé pour $C^{14}H^{18}$: C = 90,32; H = 9,68.

L'eau ne dissout pas l'octohydrure d'anthracène; ses meilleurs dissolvants à chaud sont l'alcool, l'acide acétique, la benzine et ses homologues. La vapeur d'eau ne l'entraîne que difficilement. Les cristaux ne sont pas fluorescents; les solutions, non fluorescentes au début, le deviennent peu à peu; ce fait semble résulter d'une légère oxydation partielle du carbure. Abandonné à l'air, l'octohydrure d'anthracène se colore lentement en rose.

Picrate. — Nous indiquerons d'abord une réaction caractéristique de l'octohydrure d'anthracène : il se combine à l'acide picrique pour donner un picrate cristallin. On obtient cette combinaison en ajoutant une solution alcoolique d'octohydrure à une solution alcoolique d'acide picrique. Le picrate se précipite en petites aiguilles, jaune orangé; il est fusible vers 80°, avec décomposition. Très soluble dans la benzine, l'acétone, la ligroïne, il est décomposable par l'eau en régénérant le carbure et l'acide picrique. Quelles que soient les proportions de carbure et d'acide picrique employées, il répond toujours à la formule $2\,C^{14}H^{18}.C^{6}H^{4}(OH)(NO^{2})^{3}$.

Analyse du picrate d'octohydrure d'anthracène. — Trouvé pour 100 : N = 7,05 et 6,99. Calculé pour $2\,C^{14}H^{18}.C^{6}H^{4}(OH)(NO^{2})^{3}$: N = 6,98.

Cette formule indique que 2 molécules de carbure sont combinées à 1 seule molécule d'acide picrique; ce fait est à remarquer, le picrate d'anthracène et aussi le picrate de naphtaline résultant d'une combinaison équimoléculaire d'acide picrique et de carbure.

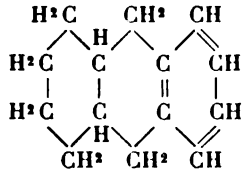
Formule. — Avant de décrire l'action des différents agents chimiques sur l'octohydrure d'anthracène, nous anticiperons un peu sur l'ordre normal des faits en faisant connaître la formule de constitution que nous avons été conduit à lui attribuer; cette formule nous sera utile dans la suite pour représenter ses dérivés. La théorie permet, en effet, de prévoir l'existence de douze octohydrures

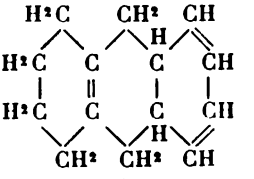
d'anthracène; ceux-ci peuvent se ranger en deux groupes distincts renfermant chacun six hydrures.

Le premier groupe comprendrait les octohydrures d'anthracène, qui ne possèdent plus la barre d'attache unissant les 2^{at} de carbone γ; ces octohydrures peuvent être considérés comme des dérivés hexahydrogénés du dihydrure d'anthracène γ $C^6H^4\begin{smallmatrix}CH^2\\CH^2\end{smallmatrix}C^6H^4$.

Le second groupe comprendrait, au contraire, les octohydrures d'anthracène qui possèdent encore cette barre d'attache; leur formule doit renfermer le complexe $\begin{smallmatrix}CH\\|\\CH\end{smallmatrix}$.

Les nombreuses réactions, que nous avons étudiées et qui seront exposées ultérieurement, nous permettent de ranger l'octohydrure d'anthracène, préparé par nous, dans le premier groupe des octohydrures. Il y a plus. Nous montrerons, en effet, que les 8^{at} d'hydrogène d'addition sont disposés dans la molécule anthracénique symétriquement par rapport à un plan médian horizontal, perpendiculaire au plan de la figure. Or, parmi les formules des six octohydrures d'anthracène γ, deux seulement possèdent cette condition de symétrie; ce sont les suivantes :





Nous adopterons provisoirement la première de ces deux formules, nous réservant dans la suite d'exposer les arguments qui la rendent plus vraisemblable; toutes les réactions envisagées par nous ayant toujours porté sur

les 2^{at} de carbone γ, il nous sera dès lors plus facile de les exposer, en adoptant dès maintenant la formule qui paraît convenir à l'octohydrure d'anthracène.

1° Action des agents réducteurs.

L'octohydrure d'anthracène ne fixe pas d'hydrogène lorsqu'on essaie de l'hydrogéner au moyen de l'alcool et de l'amalgame de sodium; il en est de même si l'on emploie avec l'alcool le sodium coupé en morceaux. Par contre, il est possible de préparer des hydrures d'anthracène plus riches en hydrogène, en utilisant l'action hydrogénante d'autres agents de réduction.

L'octohydrure d'anthracène, hydrogéné en tube scellé, à 250°, au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, nous a fourni le perhydrure d'anthracène (p. 479)

$$C^6H^{10}\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}C^6H^4 + H^6 = C^6H^{10}\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}C^6H^{10}.$$

Le même résultat s'obtient en hydrogénant l'octohydrure d'anthracène au moyen de la réaction catalytique au nickel, l'hydrogénation s'effectuant dans ce cas à 175° (p. 479). Le perhydrure d'anthracène, préparé par ces deux procédés, est toujours accompagné d'un peu de dodécahydrure $C^{14}H^{22}$.

2° Action de l'acide sulfurique concentré.

Lorsqu'on chauffe l'octohydrure d'anthracène avec de l'acide sulfurique concentré, il y a formation d'acide octohydroanthracène sulfonique $C^{14}H^{17}.SO^3H$.

Acide octohydroanthracène sulfonique

$$C^6H^{10}\begin{matrix}CH\\CH^2\end{matrix}C^6H^4.$$
$$\quad\quad SO^3H$$

— Nous avons essayé de préparer cet acide à l'état libre.

Pour cela nous avons traité l'octohydroanthracène sulfonate de baryum, dont il sera parlé plus loin, en solution aqueuse par la quantité exactement calculée d'acide sulfurique au dixième; après séparation du sulfate de baryum formé, nous avons ainsi obtenu une solution acide, ne précipitant pas les sels de plomb ou de baryum, renfermant vraisemblablement l'acide octohydroanthracène sulfonique $C^{14}H^{17}.SO^3H$ en solution aqueuse étendue. Il ne m'a pas été possible d'isoler l'acide en solution. Celle-ci, après concentration au bain-marie, produit un dépôt de charbon résultant de la décomposition de l'acide organique. Si l'on évapore la liqueur acide dans le vide sulfurique, on y décèle rapidement la présence d'acide sufurique provenant de la destruction de l'acide organique; ce dernier n'est donc stable qu'en solution aqueuse étendue.

Octohydroanthracène sulfonate de baryum ($C^{14}H^{17}.SO^3)^2Ba + 2H^2O$. — Pour préparer ce sel, on maintient à 75° une partie d'octohydrure d'anthracène au contact de quatre à cinq parties d'acide sulfurique concentré; il se produit une coloration brune ainsi qu'un léger dégagement de gaz sulfureux. On chauffe jusqu'à ce qu'une prise d'essai se dissolve complètement dans l'eau; on verse ensuite le produit de la réaction dans un grand excès d'eau froide, on sature par le carbonate de baryum, on filtre pour séparer le sulfate de baryum et l'on évapore : l'octohydroanthracène sulfonate de baryum se dépose sous forme de petites aiguilles très fines, incolores, très solubles dans l'eau. Ce sel renferme 2^{mol} d'eau.

Analyse de l'octohydroanthracène sulfonate de baryum. — Trouvé pour 100 : C = 50,09; H = 5,33; S = 14,12; Ba = 20,64. Calculé pour $(C^{14}H^{17}.SO^3)^2Ba$: C = 50,37; H = 5,09; S = 14,39; Ba = 20,57.

L'analyse porte sur le sel séché à 110°.

Dosage de l'eau dans l'octohydroanthracène sulfo-

nate de baryum. — Trouvé pour 100 : $H^2O = 5{,}30$. Calculé pour $(C^{14}H^{17}.SO^3)^2Ba + 2H^2O$: $H^2O = 5{,}12$.

Une solution d'octohydroanthracène sulfonate de baryum, additionnée de carbonate de sodium en excès, donne, après filtration du carbonate de baryum formé, une liqueur qui, par évaporation, fournit une croûte cristalline constituée par de l'octohydroanthracène sulfonate de sodium.

Fusion alcaline. — L'octohydroanthracène sulfonate de sodium, traité par les hydrates alcalins en fusion, à 200°, n'a pas donné naissance au phénol correspondant. En effectuant cette réaction dans un creuset d'argent, nous avons constaté, au contraire, la formation d'un mélange d'hydrures d'anthracène qui se subliment lors de la fusion alcaline. Parmi ces hydrures, nous avons pu isoler, par des cristallisations fractionnées dans l'alcool ordinaire, un hexahydrure d'anthracène $C^{14}H^{16}$ qui domine en quantité dans le mélange. Ce carbure s'est trouvé identique avec un carbure, obtenu par nous en déshydratant l'octohydroanthranol $C^6H^{10}\begin{cases}CHOH\\CH^2\end{cases}C^6H^4$ (p. 521). Cet hexahydrure, que nous avons nommé *hexahydrure d'anthracène* β, possède la formule $C^6H^{10}\begin{cases}CH\\|\\CH\end{cases}C^6H^4$; nous l'étudierons plus loin (p. 504).

Les réactions, qui ont engendré l'hexahydrure d'anthracène β, pendant la fusion alcaline, peuvent dès lors se représenter par les équations suivantes :

$$C^6H^{10}\begin{cases}SO^3H\\|\\CH\\CH^2\end{cases}C^6H^4 + NaOH = SO^3NaH + C^6H^{10}\begin{cases}CHOH\\CH^2\end{cases}C^6H^4,$$

$$C^6H^{10}\begin{cases}CHOH\\CH^2\end{cases}C^6H^4 = H^2O + C^6H^{10}\begin{cases}CH\\|\\CH\end{cases}C^6H^4.$$

Cette interprétation est justifiée : nous montrerons, en

effet, plus loin (p. 502), que l'octohydroanthranol perd très facilement 1^{mol} d'eau en donnant naissance à l'hexahydrure d'anthracène β; en présence de la soude caustique à 200°, cette déshydratation s'effectue rapidement. Ce résultat nous indique nécessairement la position du radical SO^3H dans la molécule.

3° Action du brome.

Le brome et le chlore réagissent facilement sur l'octohydrure d'anthracène, dès la température ordinaire, en donnant des produits de substitution formés tantôt avec perte partielle d'hydrogène, tantôt sans perte. Avec le brome, par exemple, on obtient, dans le premier cas, un hexahydrure d'anthracène dibromé et, dans le second, un octohydrure dibromé et un octohydrure monobromé.

Si l'on ajoute goutte à goutte 2^{mol} de brome à une solution sulfocarbonique ou acétique renfermant 1^{mol} d'octohydrure d'anthracène en maintenant la température à 15°, on constate un fort dégagement d'acide bromhydrique; la réaction terminée, après élimination du dissolvant, on obtient une masse huileuse qui, lavée à la soude diluée, puis à l'eau, est reprise par l'éther acétique chaud. Des cristallisations fractionnées permettent d'isoler assez facilement trois composés bromés hydroanthracéniques : l'octohydrure dibromé, l'octohydrure monobromé, l'hexahydrure dibromé.

Octohydrure d'anthracène γ dibromé symétrique $C^6H^{10}\begin{matrix}\diagup CHBr\diagdown \\ \diagdown CHBr\diagup\end{matrix}C^6H^4$. — Ce dérivé dibromé, qui est le moins soluble, domine en quantité dans le mélange. Il se dépose le premier lorsqu'on concentre la solution éthéro-acétique renfermant le mélange des trois composés bromés.

L'octohydrure d'anthracène γ dibromé symétrique cristallise en grandes aiguilles incolores, fusibles sans décomposition vers 194° (corr.).

Analyse de l'octohydrure d'anthracène dibromé. — Trouvé pour 100 : C = 48,75; H = 4,88; Br = 45,67. Calculé pour $C^{14}H^{16}Br^2$: C=48,83; H=4,65; Br=46,51.

Très soluble à chaud dans l'éther acétique, la benzine, le chloroforme, il se dissout très difficilement dans l'alcool et l'acide acétique.

Il ne forme point de combinaison picrique.

Très stable, il ne cède pas de brome à la potasse aqueuse ou alcoolique à 250°; la chaux vive le décompose au rouge.

Nous avons réussi à déterminer la position des 2 at de brome dans l'octohydrure d'anthracène dibromé. On peut, en effet, obtenir ce composé par une voie différente; si l'on fait réagir le brome sur l'hexahydrure d'anthracène β $C^6H^{10}\langle\begin{smallmatrix}CH\\|\\CH\end{smallmatrix}\rangle C^6H^4$, obtenu par déshydratation de l'octohydroanthranol, on n'aperçoit aucun dégagement d'acide bromhydrique et, comme produit de la bromuration, on isole un dibromure d'hexahydrure d'anthracène identique à l'octohydrure d'anthracène dibromé lui-même. Ce second mode de formation de l'octohydrure dibromé nous renseigne donc sur la position des 2 at de brome dans la molécule, le dibromure d'hexahydrure d'anthracène β ayant pris naissance d'après l'équation suivante :

$$C^6H^{10}\langle\begin{smallmatrix}CH\\|\\CH\end{smallmatrix}\rangle C^6H^4 + Br^2 = C^6H^{10}\langle\begin{smallmatrix}CH\,Br\\CH\,Br\end{smallmatrix}\rangle C^6H^4.$$

Nous ajouterons en outre que l'octohydrure d'anthracène dibromé, oxydé par l'acide chromique en excès, en milieu acétique bouillant, se transforme peu à peu en anthraquinone, mais avec un très mauvais rendement.

Octohydrure d'anthracène γ monobromé

$$C^6H^{10}\langle\begin{smallmatrix}CH\,Br\\CH^2\end{smallmatrix}\rangle C^6H^4.$$

— Ce dérivé est liquide et se sépare dès lors facilement

des autres composés bromés; il ne s'obtient du reste qu'en bien moindre quantité. Sa purification est difficile; cependant l'analyse du produit recueilli nous a fourni les chiffres suivants :

Analyse de l'octohydrure d'anthracène monobromé. — Trouvé pour 100 : C = 63,28; H = 6,59; Br = 30,44. Calculé pour $C^{14}H^{17}Br$: C=63,39; H=6,41; Br=30,20.

L'octohydrure d'anthracène monobromé est très soluble dans la plupart des dissolvants; il possède une coloration jaune. La vapeur d'eau l'entraîne difficilement. Il est coloré en rouge par l'acide picrique.

Distillé, même dans le vide, l'octohydrure monobromé perd très facilement de l'acide bromhydrique, en fournissant un carbure qui se trouve être identique avec l'hexahydrure d'anthracène β $C^6H^{10}\begin{smallmatrix}\diagup\text{CH}\diagdown\\ \\ \diagdown\text{CH}\diagup\end{smallmatrix}C^6H^4$.

On obtient la même décomposition en chauffant l'octohydrure monobromé à 150°, en tube scellé, avec la potasse aqueuse ou alcoolique. Ce résultat s'explique par ce fait que l'octohydroanthranol, produit probable de la réaction, possède la propriété de perdre très facilement 1^{mol} d'eau en donnant l'hexahydrure d'anthracène β.

L'octohydrure d'anthracène monobromé, oxydé par l'acide chromique en solution acétique, nous a fourni le dihydro-β-oxanthranol

$$C^6H^{10}\begin{smallmatrix}\diagup\text{CHBr}\diagdown\\ \diagdown\text{CH}^2\diagup\end{smallmatrix}C^6H^4 + O^2 = C^6H^6\begin{smallmatrix}\diagup\text{C(OH)}\diagdown\\ \\ \diagdown\text{C(OH)}\diagup\end{smallmatrix}C^6H^4 + H^2O + HBr.$$

L'ensemble de ces faits nous autorise à admettre, pour représenter ce dérivé monobromé, la formule indiquée ci-dessus.

HEXAHYDRURE D'ANTHRACÈNE γ DIBROMÉ SYMÉTRIQUE $C^6H^8\begin{smallmatrix}\diagup\text{CHBr}\diagdown\\ \diagdown\text{CHBr}\diagup\end{smallmatrix}C^6H^4$. — Ce composé, plus soluble que l'octohydrure dibromé, se dépose après lui lorsqu'on con-

centre les solutions éthéro-acétiques. On le purifie par cristallisations répétées dans l'éther acétique.

L'hexahydrure d'anthracène dibromé cristallise en très fines aiguilles légèrement jaunâtres, fusibles sans décomposition à 163° (corr.).

Analyse de l'hexahydrure d'anthracène dibromé. — Trouvé pour 100 : C = 49,19; H = 4,12; Br = 46,74. Calculé pour $C^{14}H^{14}Br^2$: C=49,12; H=4,09; Br=46,79.

Ce dérivé est peu soluble dans l'alcool, l'acide acétique, la benzine. Ses solutions présentent une très belle fluorescence bleue, surtout en liqueur acétique. Il ne se combine pas à l'acide picrique. Oxydé par l'acide chromique en milieu acétique, l'hexahydrure d'anthracène dibromé donne naissance à un alcool, le dihydro-β-oxanthranol, composé obtenu également par oxydation de l'octohydrure d'anthracène (p. 521). Nous étudierons ailleurs ce composé et nous montrerons qu'il répond à la formule $C^6H^6\begin{smallmatrix}C(OH)\\|\\C(OH)\end{smallmatrix}C^6H^4$; ce résultat nous renseigne donc sur la position de 2^at de brome dans la formule de l'hexahydrure dibromé; l'équation rendant compte de l'oxydation serait la suivante :

$$C^6H^8\begin{smallmatrix}CHBr\\CHBr\end{smallmatrix}C^6H^4 + O^3 = C^6H^6\begin{smallmatrix}C(OH)\\|\\C(OH)\end{smallmatrix}C^6H^4 + Br^2 + H^2O.$$

4° Action du chlore.

Le chlore agit sur l'octohydrure d'anthracène de la même façon que le brome. En introduisant, à la température ordinaire, 2^mol de chlore dans une solution sulfocarbonique ou chloroformique de 1^mol d'octohydrure d'anthracène, on obtient les trois dérivés chlorés correspondant aux trois dérivés bromés décrits ci-dessus. Lors de la chloruration, on constate un fort dégagement d'acide chlorhydrique; la réaction terminée, on obtient, après

élimination du dissolvant, une masse huileuse qui, lavée à la soude diluée, puis à l'eau, est reprise par l'éther acétique chaud. Des cristallisations fractionnées permettent alors d'isoler les trois composés hydroanthracéniques chlorés suivants, dont deux dérivent de l'octohydrure d'anthracène et un de l'hexahydrure d'anthracène.

Octohydrure d'anthracène γ dichloré symétrique $C^6H^{10}\begin{matrix}\diagup CHCl\diagdown\\ \diagdown CHCl\diagup\end{matrix}C^6H^4$. — Ce dérivé dichloré est le moins soluble; il domine en quantité. Par des cristallisations répétées dans l'éther acétique, on l'obtient tout à fait pur.

L'octohydrure d'anthracène dichloré se présente sous la forme de grandes aiguilles incolores, fusibles à 192° (corr.) sans décomposition.

Analyse de l'octohydrure d'anthracène dichloré. — Trouvé pour 100 : C = 65,72; H = 6,63; Cl = 27,98. Calculé : C = 65,88; H = 6,27; Cl = 27,84.

Cet octohydrure dichloré donne les mêmes réactions que l'octohydrure dibromé (p. 489).

Octohydrure d'anthracène γ monochloré

$$C^6H^{10}\begin{matrix}\diagup CHCl\diagdown\\ \diagdown CH^2\diagup\end{matrix}C^6H^4.$$

— Ce composé, qui est un liquide sirupeux, ne s'obtient qu'en petite quantité dans la chloruration. Sa purification est difficile; cependant le produit nous a fourni les chiffres suivants :

Analyse de l'octohydrure d'anthracène monochloré. — Trouvé pour 100 : C = 75,83; H = 7,93; Cl = 16,28. Calculé pour $C^{14}H^{17}Cl$: C=76,19; H=7,70; Cl=16,09.

L'octohydrure d'anthracène monochloré possède une coloration jaune; il est très peu entraîné par la vapeur d'eau. Il est très soluble dans la plupart des dissolvants usuels. L'acide picrique le colore en rouge. Comme le dérivé monochloré correspondant, il perd, à la distilla-

tion, une molécule d'acide chlorhydrique en fournissant le même hexahydrure d'anthracène β.

Hexahydrure d'anthracène γ dichloré symétrique. $C^6H^8\begin{matrix}\diagup CHCl\diagdown\\ \diagdown CHCl\diagup\end{matrix}C^6H^4$. — Plus soluble que l'octohydrure dichloré, ce composé se dépose après lui dans la solution éthéroacétique. On le purifie par cristallisation dans l'éther acétique.

L'hexahydrure d'anthracène dichloré se présente sous la forme de fines aiguilles, incolores, fusibles sans décomposition à 159° (corr.).

Analyse de l'hexahydrure d'anthracène dichloré. — Trouvé pour 100 : C = 66,29; H = 5,83; Cl = 27,96.
Calculé pour $C^{14}H^{14}Cl^2$: C=66,66; H=5,55; Cl=27,77.

Ce dérivé dichloré se conduit dans les réactions comme l'hexahydrure dibromé; c'est-à-dire qu'il donne par oxydation du dihydro-β-oxanthranol.

Nous avons fait connaître les dérivés de l'octohydrure d'anthracène, engendré par l'action de l'acide sulfurique, du brome ou du chlore sur ce carbure. On a pu remarquer la facilité avec laquelle réagissent ces différents agents; dans tous les cas envisagés, l'attaque de la molécule, ainsi que nous l'avons fait observer d'abord, s'est produite aux positions γ avec production de composés γ substitués.

5° Action des agents oxydants.

Nous avons étudié l'action oxydante sur l'octohydrure d'anthracène du permanganate de potassium, de l'acide chromique, de l'acide azotique; les résultats obtenus diffèrent avec chaque agent d'oxydation.

A. — *Oxydation par le permanganate de potassium.*

Nous avons effectué cette oxydation en milieu aqueux ou en milieu acétonique. Les résultats obtenus dans les deux cas se sont trouvés être identiques.

1° *Oxydation en milieu aqueux.* — Une partie d'octohydrure d'anthracène finement pulvérisé est mise en contact avec 60 parties d'eau; après avoir porté le tout à la température de 80°, on y verse peu à peu une solution aqueuse saturée renfermant 3 parties de permanganate de potassium. On maintient la liqueur légèrement acide en ajoutant de temps en temps de l'acide sulfurique dilué. On chauffe ainsi pendant plusieurs heures jusqu'à ce que la liqueur devienne incolore. Après filtration, la liqueur est concentrée, puis agitée avec de l'éther ordinaire. La solution éthérée, après évaporation, abandonne des cristaux d'acide ortho-phtalique. Cet acide a été caractérisé par différentes propriétés; les cristaux obtenus, purifiés par cristallisation, étaient fusibles à 211° (l'acide ortho-phtalique fond à 218°). Les analyses effectuées sur le produit nous ont donné les résultats suivants :

Trouvé pour 100 : C = 57,58; H = 3,82. Calculé pour $C^8H^6O^4$: C = 57,80; H = 3,60.

Le dosage acidimétrique nous a, en outre, montré que 100 parties de cet acide renfermaient 99,75 d'acide phtalique vrai.

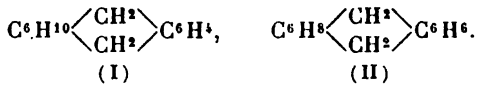
Si, au lieu d'opérer à 80°, on adopte pour l'oxydation la température de 15°, on obtient le même résultat, avec cette seule différence que plusieurs jours sont nécessaires pour arriver à la décoloration des liqueurs.

2° *Oxydation en milieu acétonique.* — Dans le but d'obtenir une oxydation moins profonde, nous avons tenté l'oxydation en utilisant l'acétone ordinaire comme dissolvant. Le mode opératoire était le suivant :

Une partie d'octohydrure est dissoute dans 50 parties d'acétone; dans cette solution, maintenue vers 20°, on projette 4 parties de permanganate de potassium; au fur et à mesure de l'oxydation, on ajoute de l'acide sulfurique dilué. La décoloration étant effectuée, on filtre; après élimination de l'acétone par dissolution, on reprend le résidu

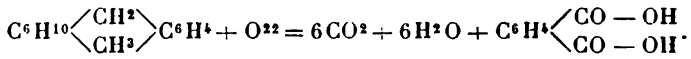
par l'éther. La solution éthérée, évaporée, abandonne des cristaux qui, comme précédemment, furent reconnus être de l'acide ortho-phtalique.

Des expériences précédentes, il résulte donc qu'il est possible de brûler complètement un des trois noyaux hydrobenzéniques par lesquels on peut représenter l'octohydrure d'anthracène. Dans les mêmes conditions d'oxydation, l'anthracène présente au contraire une grande stabilité. Il est assez vraisemblable que ce noyau, si facilement oxydable, renferme à lui seul les 6 atomes d'hydrogène fixés sur la molécule dihydroanthracénique : c'est là une des raisons qui nous ont porté à représenter l'octohydrure d'anthracène par la formule (I) plutôt que par la formule (II).



(I) (II)

L'équation qui rend compte de la formation de l'acide ortho-phtalique est alors la suivante :



B. — *Oxydation par l'acide chromique.*

Par oxydation au moyen de l'acide chromique, l'octohydrure d'anthracène est susceptible de fournir deux composés oxygénés hydroanthracéniques qui s'obtiennent simultanément (1). Cette oxydation chromique ne nous a fourni de bons rendements qu'après de nombreux essais. Il était nécessaire, en effet, d'éviter le plus possible la formation d'acide phtalique. Nous sommes arrivé à obtenir d'assez bons résultats en suivant ce mode opératoire :

On dissout, au bain-marie, 10^g de carbure dans 200^g

(1) GODCHOT, *Comptes rendus*, t. CXL, p. 250.

d'acide acétique cristallisable. Il est préférable de n'opérer que sur ce poids relativement faible de carbure. A cette solution acétique, maintenue d'abord à 15°, on ajoute peu à peu 15ᵍ d'acide chromique cristallisé dissous dans 20ᵍ d'acide acétique, étendus de 5ᵍ d'eau; la liqueur prend rapidement la teinte verte de l'acétate de chrome. Lorsque l'addition de l'acide chromique est terminée, on chauffe la solution au bain-marie pendant quelques minutes; l'oxydation est alors complète. Après refroidissement et précipitation par un grand excès d'eau froide, on constate la présence de gouttelettes, huileuses, colorées en jaune; on reprend par l'éther ordinaire, on lave la solution éthérée avec de l'eau froide, puis avec une solution de carbonate de sodium. Après dessiccation de la liqueur éthérée et distillation de l'éther, on obtient une masse jaunâtre que l'on dissout dans l'alcool chaud.

Cette solution alcoolique abandonne par refroidissement des grandes aiguilles jaunes, constituées, en grande partie, par un alcool dihydroanthracénique, le dihydro-β-oxanthranol, $C^{14}H^{12}O^2$, sur lequel nous reviendrons ultérieurement (p. 521).

Quant aux eaux mères alcooliques, elles fournissent, après concentration, un produit huileux qui renferme en très grande quantité un acétone, l'hexahydroanthrone, $C^{14}H^{16}O$. Nous indiquerons dans le Chapitre suivant les procédés qui permettent d'isoler ce composé à l'état pur.

Les rendements obtenus dans l'oxydation de l'octohydrure d'anthracène au moyen de l'acide chromique furent généralement les suivants :

100ᵍ de carbure nous ont fourni 4ᵍ à 5ᵍ de dihydro-oxanthranol et 50ᵍ d'hexahydroanthrone; ce résultat nous accuse un rendement de 65 pour 100 en produits oxydés; nous pensons que les 35 pour 100 de perte sont dus à la formation probable d'acide ortho-phtalique qui est, lui-même, brûlé complètement par l'acide chromique.

Nous ferons remarquer ici que l'octohydrure d'anthracène γ, soumis à l'action oxydante de l'acide chromique, ne se comporte pas de la même manière que l'anthracène, le dihydrure d'anthracène γ, le tétrahydrure d'anthracène β, l'hexahydrure d'anthracène γ; ces quatre carbures, en effet, dans les mêmes circonstances d'oxydation, fournissent uniquement de l'anthraquinone.

C. — *Oxydation par l'acide azotique.*

L'octohydrure d'anthracène est attaqué avec violence par l'acide azotique concentré (D = 1,4). Lorsqu'on met ce carbure au contact avec de l'acide azotique, on remarque aussitôt un fort dégagement de vapeurs rutilantes, accompagné d'une élévation notable de température; en même temps apparaît une coloration rouge foncé. Malgré de nombreuses tentatives, nous n'avons pu isoler aucun produit cristallisé dans la réaction.

Dans le but de modérer l'action de l'acide azotique, nous avons opéré sur le carbure dissous dans l'acide acétique cristallisable, mais le résultat a été aussi infructueux : aussi avons-nous renoncé pour l'instant à poursuivre l'étude de cette réaction.

CHAPITRE IV.

HEXAHYDROANTHRONE ET DÉRIVÉS.

Dans les pages précédentes, nous avons montré que l'octohydrure d'anthracène, oxydé au moyen de l'acide chromique, donnait naissance à deux composés oxygénés hydroanthracéniques : un acétone, $C^{14}H^{16}O$, et un alcool diatomique, $C^{14}H^{12}O^2$. Dans ce Chapitre, nous nous proposons d'étudier les propriétés de cet acétone qui, comme nous le montrerons, répond à la formule de constitution d'une hexahydroanthrone $C^6H^{10}\begin{matrix}CO\\CH^2\end{matrix}C^6H^4$, et pos-

sède la plupart des propriétés caractéristiques attribuées aux acétones; c'est ainsi que ce composé fournit par réduction l'alcool secondaire correspondant; qu'il donne une oxime, une semi-carbazone; qu'il s'unit aux aldéhydes primaires avec élimination d'une molécule d'eau; qu'il réagit enfin sur les dérivés organo-magnésiens des carbures halogénés en donnant naissance aux alcools tertiaires prévus par la théorie.

Hexahydroanthrone $C^6H^{10}\begin{smallmatrix}CO\\CH^2\end{smallmatrix}C^6H^4$.

L'hexahydroanthrone s'obtient par oxydation de l'octohydrure d'anthracène au moyen de l'acide chromique (p. 496). Pour obtenir ce composé à l'état pur, nous avons employé indifféremment l'un et l'autre des deux procédés suivants :

Le premier procédé consiste à effectuer dans le vide une distillation fractionnée du produit brut, résultant de l'oxydation du carbure; cette opération permet de séparer l'hexahydroanthrone des composés qui l'accompagnent; ceux-ci sont constitués principalement par de l'octohydrure d'anthracène non oxydé et par un peu de dihydro-β-oxanthranol. Si l'on effectue cette distillation sous une pression de 25^{mm}, le carbure distillant le premier passe vers 190°; on recueille ensuite séparément la portion, bouillant entre 220°-225°, qui renferme l'acétone presque pur; si l'on arrête alors la distillation, le dihydrooxanthranol, moins volatil, reste dans le ballon. Une nouvelle distillation de la portion 220°-225° fournit l'hexahydroanthrone dans un grand état de pureté.

Le second procédé, très commode, est basé sur la propriété que possède l'hexahydroanthrone, en tant qu'acétone, de fournir soit une oxime, soit une semicarbazone; ces derniers composés sont cristallisés, assez peu solubles; il est dès lors facile de les isoler à l'état pur. Nous décri-

rons ailleurs leur mode de préparation (p. 507 et 508) ; or, par décomposition de l'hexahydroanthrone-oxime ou de l'hexahydroanthrone-semicarbazone au moyen des acides dilués, on obtient l'acétone lui-même tout à fait pur.

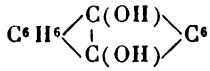
L'hexahydroanthrone, purifiée par l'un ou l'autre des procédés ci-dessus, cristallise en petites aiguilles, dures, transparentes, légèrement jaunâtres ; elle fond à 45°, 5 et distille sans décomposition vers 222°-225° sous une pression de 25^{mm}.

Analyse de l'hexahydroanthrone. — Trouvé pour 100 : C = 83,75 ; H = 8,17. Calculé pour $C^{14}H^{16}O$: C = 84,00 ; H = 8,00.

L'hexahydroanthrone est très soluble dans l'éther ordinaire, l'alcool, la benzine, l'acide acétique. La vapeur d'eau ne l'entraîne que très difficilement. Elle donne une coloration rouge avec l'acide sulfurique concentré. Elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal ainsi que la liqueur cupro alcaline ; cette réduction s'effectue lentement à la température ordinaire, très rapidement à 100°. L'hexahydroanthrone ne se combine pas au bisulfite de sodium.

1° Action des agents oxydants.

Par oxydation, l'hexahydroanthrone est susceptible de se transformer en dihydro-β-oxanthranol,



Si l'on oxyde l'hexahydroanthrone au moyen de l'acide chromique en milieu acétique et si l'on opère à la température de 100°, on constate en effet que la majeure partie du produit résultant de cette oxydation est constituée par du dihydro-β-oxanthranol, alcool diatomique obtenu antérieurement lors de l'oxydation directe de l'octohydrure d'anthracène (p. 496) ; on remarque également la présence

d'un peu d'anthraquinone qui, comme nous le montrerons plus loin (p. 524), résulte d'une oxydation plus profonde du dihydrooxanthranol.

Cette transformation de l'hexahydroanthrone en dihydrooxanthranol nous explique la présence simultanée de ces deux composés dans le produit brut résultant de l'oxydation directe de l'octohydrure d'anthracène; elle confirmera en outre l'exactitude de la formule que nous attribuerons au dihydro-β-oxanthranol.

Les différents composés de l'oxydation de l'octohydrure d'anthracène sont donc successivement les suivants :

Octohydrure d'anthracène. $C^6H^{10}\begin{smallmatrix}CH^2\\CH^2\end{smallmatrix}C^6H^4$

Hexahydroanthrone..... $C^6H^{10}\begin{smallmatrix}CO\\CH^2\end{smallmatrix}C^6H^4$

Dihydro-β-oxanthranol.... $C^6H^6\begin{smallmatrix}C(OH)\\|\\C(OH)\end{smallmatrix}C^6H^4$

Anthraquinone..... $C^6H^4\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}C^6H^4$

Les rendements atteints dans cette transformation de l'hexahydroanthrone en dihydrooxanthranol ne dépassent guère 10 pour 100; il est vraisemblable que l'hexahydroanthrone se comporte dans l'oxydation comme l'octohydrure d'anthracène lui-même; une certaine quantité du produit doit être brûlée complètement.

2° Action des agents réducteurs.

L'hexahydroanthrone présente une très grande stabilité vis-à-vis de certains agents de réduction; c'est ainsi que l'étain et l'acide chlorhydrique, la poudre de zinc et l'acide acétique sont sans action sur elle. Nous avons pu néanmoins réduire ce composé par deux procédés.

La première méthode consiste dans l'application à l'hexahydroanthrone de la réaction de MM. Sabatier et

Senderens. Si l'on effectue, en effet, l'hydrogénation catalytique à la température de 200°, on constate la formation de vapeur d'eau et production d'un carbure que nous avons reconnu être de l'octohydrure d'anthracène.

La seconde méthode est basée sur l'emploi de l'alcool absolu et du sodium comme agent de réduction; elle nous a permis de préparer l'alcool secondaire correspondant à l'hexahydroanthrone (1).

Octohydroanthranol $C^6H^{10}\begin{smallmatrix}CHOH\\CH^2\end{smallmatrix}C^6H^4$.

Cet alcool s'obtient par hydrogénation de l'hexahydroanthrone au moyen de l'alcool absolu et du sodium.

On dissout 1 partie d'hexahydroanthrone dans 10 parties d'alcool absolu; à la solution maintenue au bain-marie, on ajoute 1 partie de sodium coupé en morceaux; la liqueur, incolore, prend peu à peu une teinte brune. La réduction terminée, après addition d'eau froide, on reprend par l'éther ordinaire l'huile qui surnage. La solution éthérée, lavée à l'eau à plusieurs reprises, puis séchée sur du sulfate de sodium sec, est évaporée; la masse huileuse, résultant de l'évaporation, ne tarde pas à cristalliser. Par des cristallisations répétées dans l'alcool faible, on obtient l'octohydroanthranol dans un grand état de pureté. Les rendements sont très voisins de ceux exigés par la théorie.

L'octohydroanthranol est constitué par de petites aiguilles, groupées en rosettes, légèrement jaunâtres, fusibles vers 81°-82°.

Analyse de l'octohydroanthranol. — Trouvé pour 100 : C = 82,70 et 82,90; H = 8,99 et 9,03. Calculé pour $C^{14}H^{18}O$: C = 83,16; H = 8,91.

(1) GODCHOT, *Comptes rendus*, t. CXLII, p. 1202.

Ce composé diffère de l'anthranol ordinaire,

$$C^6H^4\begin{cases}C(OH)\\ \|\\ CH\end{cases}C^6H^4,$$

par la présence dans sa molécule de 8^{at} d'hydrogène au plus; il constitue donc bien l'octohydroanthranol. Ses propriétés rappellent d'ailleurs celles attribuées par von Perger au dihydroanthranol $C^6H^4\begin{cases}CHOH\\ CH^2\end{cases}C^6H^4$ (1).

L'octohydroanthranol est très soluble dans tous les dissolvants usuels. Il donne une coloration rouge avec l'acide picrique. Distillé, même dans le vide, cet alcool perd rapidement 1^{mol} d'eau, en donnant un carbure qui se trouve être un hexahydrure d'anthracène.

La même transformation s'effectue dans d'autres circonstances : une solution alcoolique d'octohydroanthranol, maintenue à l'ébullition en présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, laisse déposer ce même hydrure par refroidissement; il en est de même si l'on chauffe l'octohydroanthranol au contact soit d'anhydride benzoïque ou acétique, soit de chlorure benzoïque ou acétique. Cette facile déshydratation explique les difficultés qui s'opposent à la préparation des éthers de cet alcool.

Uréthane phénylique de l'octohydroanthranol $CO\begin{cases}NH.C^6H^5\\ OC^{14}H^{17}\end{cases}$. — Cet uréthane se précipite lorsque à une solution d'octohydroanthranol dans l'éther de pétrole on ajoute de l'isocyanate de phényle dissous dans le même dissolvant. Par cristallisations répétées dans l'acétone, on obtient l'uréthane tout à fait pur. Il se présente alors sous la forme de belles aiguilles, incolores, fusibles vers 151°-152°.

(1) Von Perger, *J. prakt. Chem.*, 2e série, t. XXIII, p. 137.

Analyse de l'uréthane phénylique de l'octohydroanthranol. — Trouvé pour 100 : N = 4,53. Calculé pour $C^{21}H^{23}O^2N$: N = 4,40.

Hexahydrure d'anthracène β. $C^6H^{10}\begin{smallmatrix}\diagup\text{CH}\diagdown\\ \\ \diagdown\text{CH}\diagup\end{smallmatrix}C^6H^4$.

On obtient ce carbure au moyen de l'octohydroanthranol, en utilisant une des réactions de déshydratation citées plus haut :

$$C^6H^{10}\begin{smallmatrix}\diagup\text{CH OH}\diagdown\\ \text{CH}^2\diagup\end{smallmatrix}C^6H^4 = C^6H^{10}\begin{smallmatrix}\diagup\text{CH}\diagdown\\ \\ \diagdown\text{CH}\diagup\end{smallmatrix}C^6H^4 + H^2O.$$

Nous avons signalé également qu'il était possible de préparer cet hydrure en partant, soit de l'octohydrure d'anthracène monochloré ou monobromé (p. 491), soit de l'octohydroanthracène sulfonate de sodium. La déshydratation de l'octohydroanthranol par simple distillation est le procédé de préparation qui nous a procuré cet hexahydrure le plus facilement et dans le plus grand état de pureté.

L'hexahydrure d'anthracène β cristallise en petites tables, incolores, fondant vers 66°,5; il distille sans décomposition vers 303°-306° sous la pression ordinaire.

Analyse de l'hexahydrure d'anthracène β. — Trouvé pour 100 : C = 91,10 et 91,18; H = 9,12 et 9,07. Calculé pour $C^{14}H^{16}$: C = 91,30; H = 8,70.

Ce carbure ne se dissout pas dans l'eau; ses meilleurs dissolvants à chaud sont : l'alcool, l'acide acétique, la benzine. Ses solutions présentent une très belle fluorescence bleue.

Cet hexahydrure d'anthracène est l'isomère d'un hexahydrure, obtenu par Græbe et Liebermann, en hydrogénant, en tube scellé et à 250°, au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore, l'anthracène ou le dihydrure

d'anthracène (¹). Ces deux hydrocarbures présentent des propriétés très différentes.

L'hexahydrure d'anthracène de Græbe et Liebermann, fusible à 63°, possède une des deux formules suivantes : $C^6H^8\langle\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}\rangle C^6H^4$ ou $C^6H^6\langle\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}\rangle C^6H^6$; on peut dès lors l'appeler *hexahydrure d'anthracène* γ, car la liaison en γ est saturée par 2^{at} d'hydrogène. Cet hexahydrure γ perd aisément 6^{at} d'hydrogène dans diverses réactions où il donne des dérivés anthracéniques; par exemple, l'oxydation chromique le transforme en anthraquinone; de même, sous l'action du chlore ou du brome, il perd de l'acide chlorhydrique ou de l'acide bromhydrique en fournissant le dichloroanthracène γ ou le dibromoanthracène γ. Il se conduit comme le dihydrure d'anthracène γ ou l'anthracène.

L'hexahydrure d'anthracène, obtenu par déshydratation de l'octohydroanthranol, se comporte bien différemment vis-à-vis des mêmes réactifs. Possédant la formule $C^6H^{10}\langle\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}\rangle C^6H^4$, nous le distinguerons du carbure précédent en le nommant *hexahydrure* β.

L'hexahydrure d'anthracène β donne, en effet, dans diverses circonstances, des dérivés hydroanthracéniques.

Oxydé par l'acide chromique en milieu acétique, il fournit le dihydro-β-oxanthranol, $C^6H^6\langle\begin{matrix}C(OH)\\|\\C(OH)\end{matrix}\rangle C^6H^4$, composé que nous avons obtenu antérieurement par oxydation de l'octohydrure d'anthracène (p. 496) et de l'hexahydroanthrone (p. 500).

En solution acétique ou chloroformique, l'hexahydrure β fixe 2^{at} de brome ou de chlore, sans départ de HCl ou

(¹) GRÆBE et LIEBERMANN, *Lieb. Ann.*, t. VII, Suppl., p. 257.

de HBr, en donnant des composés bromés ou chlorés tels que $C^6H^{10}\begin{matrix}CHBr\\CHBr\end{matrix}C^6H^4$ et $C^6H^{10}\begin{matrix}CHCl\\CHCl\end{matrix}C^6H^4$. Ce dibromure et ce dichlorure d'hexahydrure d'anthracène β se trouvent être respectivement identiques avec les octohydrures d'anthracène dibromé et dichloré, préparés par nous au moyen de l'octohydrure d'anthracène et décrits précédemment (p. 489 et 493). Ce nouveau mode de formation de ces dérivés halogénés nous a permis d'être fixé sur la position des atomes de brome et de chlore dans le noyau.

3° Action du brome.

Le brome réagit, dès la température ordinaire, sur l'hexahydroanthrone en donnant naissance à un composé dibromé.

Dibromohexahydroanthrone $C^6H^{10}\begin{matrix}CO\\CBr^2\end{matrix}C^6H^4$.

On obtient ce composé en ajoutant goutte à goutte 2^{mol} de brome à une solution sulfocarbonique ou acétique renfermant 1^{mol} d'hexahydroanthrone. On maintient la température de la liqueur à 15°; on constate un fort dégagement d'acide bromhydrique. La bromuration terminée, on obtient, après élimination du dissolvant, une masse huileuse qui, lavée à l'eau, puis à la soude diluée, est reprise par l'alcool tiède. Par refroidissement, la dibromohexahydroanthrone se dépose. Des cristallisations répétées dans l'acétone permettent de l'obtenir dans un grand état de pureté. La dibromohexahydroanthrone se présente alors sous la forme de petites tables, incolores, fusibles à 123°-124°.

Analyse de la dibromohexahydroanthrone. — Trouvé pour 100 : C = 46,91; H = 4,07; Br = 44,81.

Calculé pour $C^{14}H^{14}Br^2O$: C = 46,92; H = 3,91; Br = 44,69.

Ce dérivé dibromé est très soluble dans la plupart des dissolvants. Ses solutions ne présentent pas de fluorescence. Oxydé par l'acide chromique en milieu acétique, il fournit un peu d'anthraquinone, mais la plus grande partie du produit est brûlée complètement.

Nous signalerons ici une particularité intéressante, qui nous a semblé être générale pour tous les dérivés γ substitués de l'hexahydroanthrone. L'hexahydroanthrone, comme nous le montrerons plus loin, donne très facilement une oxime et une semicarbazone; or, la dibromohexahydroanthrone n'en fournit pas. Il résulte de ce fait que les propriétés cétoniques de l'hexahydroanthrone sont fortement atténuées lorsque les atomes d'hydrogène unis au deuxième carbone γ sont substitués par d'autres radicaux.

Cette dernière observation est d'ailleurs applicable aux dérivés de l'anthrone ordinaire tels que la dibromoanthrone, la diméthylanthrone, la diphénylanthrone, qui ne se combinent, ni avec l'oxyammoniaque, ni avec la semicarbazide.

4° Action de la semicarbazide.

L'hexahydroanthrone se combine avec la semicarbazide en donnant naissance à une semicarbazone.

Hexahydroanthrone-semicarbazone $CO\begin{cases}NH.NH^2\\N.C^{14}H^{10}\end{cases}$ — Ce composé se prépare en ajoutant 1^{mol} d'acétate de semicarbazide dissoute dans l'eau à une solution alcoolique renfermant 1^{mol} d'hexahydroanthrone. La réaction est terminée après quelques minutes d'ébullition. Par refroidissement de la solution, la semicarbazone, peu soluble, se dépose aussitôt; on la purifie en la faisant cristalliser à

nouveau dans l'alcool faible. Les rendements obtenus dans cette réaction sont quantitatifs.

La semicarbazone de l'hexahydroanthrone cristallise en petites aiguilles très fines, légèrement jaunâtres, fusibles à 250°.

Dosage de l'azote dans l'hexahydroanthrone-semicarbazone. — Trouvé pour 100 : N = 16,45. Calculé pour $C^{15}H^{19}N^3O$: N = 16,34.

L'hexahydroanthrone-semicarbazone est très peu soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone. Traitée par l'acide sulfurique dilué à l'ébullition, elle fournit l'acétone tout à fait pur et du sulfate de semicarbazide.

5° Action de l'oxyammoniaque.

L'oxyammoniaque, en solution légèrement alcaline, se combine à l'hexahydroanthrone pour donner une oxime (1).

Hexahydroanthrone-oxime $C^6H^{10}\begin{cases} \overset{NOH}{\overset{\|}{C}} \\ CH^2 \end{cases}C^6H^4$.

On prépare ce composé en ajoutant 1 mol d'acétate d'hydroxylamine, dissoute dans l'eau, à une solution alcoolique renfermant 1 mol d'hexahydroanthrone; on additionne la liqueur de quelques gouttes d'une lessive alcaline. La réaction s'effectue rapidement à chaud et est terminée après 1 heure d'ébullition. On évapore à sec le mélange et l'on reprend le résidu par l'éther. Par concentration du dissolvant, l'oxime cristallise; on la purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool. Les rendements en oxime dépassent 95 pour 100.

L'oxime de l'hexahydroanthrone se présente sous la forme de petites aiguilles, incolores, fusibles à 143°.

Analyse de l'hexahydroanthrone-oxime. — Trouvé

(1) Godchot, *Comptes rendus*, t. CXLI, p. 1028.

pour 100 : C = 78,32; H = 7,99; N = 6,25. Calculé pour $C^{14}H^{17}NO$: C = 78,13; H = 7,90; N = 6,51.

L'hexahydroanthrone-oxime est assez soluble dans l'éther, la ligroïne, peu dans l'alcool faible. Comme l'hexahydroanthrone-semicarbazone, elle peut servir à obtenir l'hexahydroanthrone tout à fait pur; il suffit de la chauffer au contact de l'acide sulfurique dilué pour régénérer l'acétone avec formation de sulfate d'hydroxylamine.

Octohydroanthramine γ. $C^6H^{10}\begin{<}{CH(NH^2)}{CH^2}\rangle C^6H^4$.

En réduisant l'oxime précédente en solution alcoolique par le sodium, on obtient l'amine correspondante

$$C^6H^{10}\begin{<}{C(NOH)}{CH^2}\rangle C^6H^4 + H^4 = C^6H^{10}\begin{<}{CH(NH^2)}{CH^2}\rangle C^6H^4 + H^2O.$$

A 10^g d'hexahydroanthrone-oxime dissous dans 150^g d'alcool absolu, on ajoute peu à peu 20^g de sodium, coupé en morceaux. La réaction, vive au début, diminue rapidement d'intensité; on chauffe quelques heures au bain-marie jusqu'à complète dissolution du métal. On précipite par l'eau et l'on épuise ensuite par l'éther; la solution éthérée est séchée sur du sulfate de sodium sec, puis distillée; on dissout le produit huileux restant dans l'alcool absolu et la liqueur ainsi obtenue est saturée de gaz chlorhydrique sec. Le chlorhydrate de l'amine formé cristallise peu à peu; il est purifié par des cristallisations répétées dans l'eau. Par addition de potasse en excès à une solution aqueuse de chlorhydrate, on obtient l'amine tout à fait pure.

L'octohydroanthramine γ constitue un liquide légèrement jaunâtre, bouillant vers 182° sous une pression de

12^{mm}. Elle est fortement basique : aussi se carbonate-t-elle très rapidement à l'air.

Analyse de l'octohydroanthramine γ. — Trouvé pour 100 : C = 83,61; H = 9,68; N = 6,68. Calculé pour $C^{14}H^{19}N$: C = 83,58; H = 9,45; N = 6,96.

L'octohydroanthramine γ donne avec les acides des sels bien cristallisés.

Chlorhydrate de l'octohydroanthramine γ $C^{14}H^{17}.NH^2.HCl$. — Il se présente sous la forme de petits prismes, incolores, qui se décomposent avant de fondre vers 188°. Ce sel est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Dosage du chlore dans le chlorhydrate d'octohydroanthramine. — Trouvé pour 100 : Cl = 14,75. Calculé pour $C^{14}H^{20}NCl$: Cl = 14,94.

Picrate d'octohydroanthramine γ $C^{14}H^{17}.NH^2.C^6H^1(OH)(NO^2)^2$. — Il cristallise en petites aiguilles, brun jaunâtre, fusibles à 212°, très solubles dans l'alcool, moins dans l'éther de pétrole.

Dosage de l'azote dans le picrate d'octohydroanthramine. — Trouvé pour 100 : N = 12,77. Calculé pour $C^{20}H^{24}O^7N^4$: N = 12,96.

Acétyl-octohydroanthramine γ $C^6H^{10}\begin{matrix}\diagup\ CH\ \diagdown\\ \diagdown\ CH^2\ \diagup\end{matrix}C^6H^4$ (NH.CO CH³ sur CH) — Ce dérivé est l'amide acétique de l'octohydroanthramine; il s'obtient en soumettant à une douce température une solution d'octohydroanthramine dans l'anhydride acétique. Par refroidissement de la solution, il se précipite; on le purifie en le faisant cristalliser dans l'alcool.

L'octohydroanthramine γ constitue de belles aiguilles, incolores, très solubles dans la benzine, l'éther, le chloroforme. Il fond à 183° sans décomposition.

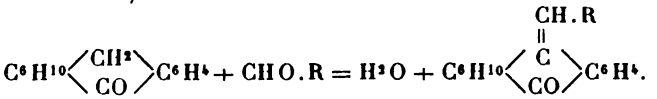
Dosage de l'azote dans l'acétyloctohydroanthramine. — Trouvé pour 100 : N = 5,98. Calculé pour $C^{16}H^{21}ON$: N = 5,75.

6° Action de la phénylhydrazine.

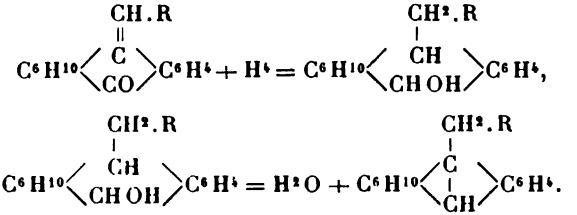
Si l'on ajoute 1^{mol} d'acétate de phénylhydrazine dissoute dans l'eau à une solution alcoolique renfermant 1^{mol} d'hexahydroanthrone, on obtient, après quelques minutes d'ébullition, un abondant dépôt cristallin. Ces cristaux, qui sont constitués vraisemblablement par le phénylhydrazone de l'hexahydroanthrone, n'ont pu être soumis à l'analyse; ils s'altèrent, en effet, très rapidement.

7° Action des aldéhydes aromatiques.

L'hexahydroanthrone est susceptible de s'unir aux aldéhydes aromatiques, en présence des alcalis, en donnant naissance à des composés résultant de l'union de 1^{mol} d'aldéhyde et de 1^{mol} d'acétone, avec élimination de 1^{mol} d'eau. L'équation générale, représentant ce nouveau type de réactions, est la suivante :



En réduisant les composés obtenus, au moyen de l'alcool absolu et du sodium, nous avons préparé un alkyl-octohydroanthranol secondaire qui, par perte de 1^{mol} d'eau, nous a fourni un alkyl-hexahydrure d'anthracène :



Nous allons passer en revue ces différents composés.

Benzylidène-hexahydroanthrone $C^6H^{10}\begin{cases} CH.C^6H^5 \\ \| \\ C \\ CO \end{cases}C^6H^4$.

Ce composé s'obtient en ajoutant 1^{mol} de benzylal à 1^{mol} d'hexahydroanthrone dissoute dans l'alcool à 95°; après addition de quelques gouttes d'une solution concentrée de potasse, on abandonne cette liqueur alcaline pendant plusieurs heures à la température ordinaire. Le dérivé benzylidénique, peu soluble, se dépose cristallisé; après essorage et purification des cristaux par cristallisations dans l'éther acétique, on obtient la benzylidène-hexahydroanthrone dans un grand état de pureté avec un rendement presque théorique. Elle constitue alors de belles aiguilles, prismatiques, légèrement jaunes, fusibles vers 137°-138°.

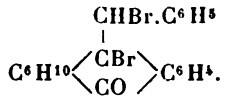
Analyse de la benzylidène-hexahydroanthrone. — Trouvé pour 100 : C = 87,40; H = 7,28. Calculé pour $C^{21}H^{20}O$: C = 87,50; H = 6,94.

La benzylidène-hexahydroanthrone est peu soluble à chaud dans l'alcool, beaucoup plus dans l'éther acétique, la benzine, le chloroforme. Elle donne une coloration rouge avec l'acide sulfurique concentré. Elle ne fournit pas de semicarbazone, ni d'oxime. Ce dernier fait montre, une fois de plus, que l'aptitude réactionnelle du groupe CO disparaît lorsque les atomes d'hydrogène, unis au deuxième atome de carbone γ, sont substitués par d'autres radicaux (p. 507).

La benzylidène-hexahydroanthrone, préparée par nous, se trouve être le dérivé hexahydrogéné de la benzylidène-anthrone, obtenue récemment par MM. Haller et Padova, en partant de l'anthranol (1).

(1) Haller et Padova, *Comptes rendus*, t. CXLI, p. 857.

DIBROMURE DE BENZYLIDÈNE-HEXAHYDROANTHRONE

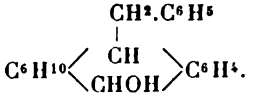


— Nous avons préparé ce dibromure en ajoutant 1^{mol} de brome à 1^{mol} de benzylidène-hexahydroanthrone dissoute dans le sulfure de carbone. La réaction terminée, après élimination du dissolvant, on obtient une masse cristalline qui, après lavage à l'eau, est reprise par l'alcool tiède. Par refroidissement, le dibromure se dépose; il constitue de petits prismes incolores, fusibles à 160°-161° avec décomposition.

Dosage du brome dans le dibromure de benzylidène-hexahydroanthrone. — Trouvé pour 100 : Br = 35,93. Calculé pour $C^{21}H^{20}OBr^2$: Br = 35,71.

Le dibromure de benzylidène-hexahydroanthrone est peu soluble dans l'alcool, beaucoup plus dans le chloroforme, la benzine, l'éther acétique. Il fournit une coloration jaune avec l'acide sulfurique concentré.

Benzyl-γ-octohydroanthranol secondaire



On obtient cet alcool par réduction de la benzylidène-hexahydroanthrone au moyen de l'alcool absolu et du sodium. Nous avons suivi le mode opératoire indiqué antérieurement (p. 502) lors de l'obtention de l'octohydroanthranol en partant de l'hexahydroanthrone.

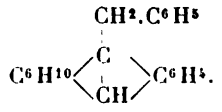
On dissout 10^g de benzylidène-hexahydroanthrone dans 350^g d'alcool absolu; à la solution maintenue en ébullition, on ajoute 10^g de sodium, coupé en morceaux; la liqueur, jaune au début, prend peu à peu une teinte

brune. La réduction terminée, après addition d'eau froide, on reprend par l'éther ordinaire l'huile qui surnage. La solution éthérée, lavée à l'eau à plusieurs reprises, puis séchée sur du sulfate de sodium sec, est évaporée; la masse huileuse, résultant de l'évaporation, cristallise peu à peu. Par des cristallisations répétées dans l'alcool faible, on obtient le benzyl-γ-octohydroanthranol tout à fait pur. Ce composé se présente sous la forme de grandes aiguilles, incolores, fusibles à 169°-170°.

Analyse du benzyl-γ-octohydroanthranol secondaire. — Trouvé pour 100 : C = 86,39; H = 8,53. Calculé pour $C^{21}H^{24}O$: C = 86,30; H = 8,21.

Le benzyl-γ-octohydroanthranol est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine; ses solutions ne présentent pas de fluorescence. En présence de l'acide sulfurique concentré, il fournit une coloration rouge jaunâtre. Il ne donne pas de phényl-uréthane. Distillé, même dans le vide, il perd une molécule d'eau en donnant un carbure; il se conduit ainsi comme l'octohydroanthranol lui-même (p. 502).

Benzyl-γ-hexahydrure d'anthracène β



— Ce carbure, qui résulte de la décomposition par la chaleur du benzyl-γ-octohydroanthranol secondaire, se prépare plus régulièrement en chauffant pendant 1 heure, à 200°, 1 partie de cet alcool avec 5 parties de bisulfate de potassium fondu. La déshydratation effectuée, on reprend le produit de la réaction par de l'éther; après évaporation, on obtient un produit sirupeux qui, soumis à une distillation fractionnée dans le vide, fournit un liquide jaune verdâtre bouillant vers 255°-258° sous une pression de 20^{mm}; celui-ci est constitué par du benzyl-γ-hexahy-

drure d'anthracène β; il est bien caractérisé par le picrate auquel il donne naissance.

Analyse du benzyl-γ-hexahydrure d'anthracène β. — Trouvé pour 100 : C = 91,62; H = 8,25. Calculé : C = 91,96; H = 8,03.

Le benzyl-γ-hexahydrure d'anthracène β, refroidi à — 20°, ne cristallise pas. L'eau ne le dissout pas; ses meilleurs dissolvants à chaud sont l'alcool, l'éther, la benzine; les solutions présentent une très belle fluorescence bleue.

Par son mode de préparation, le benzyl-γ-hexahydrure d'anthracène β est au benzyl-γ-octohydroanthranol ce que l'hexahydrure d'anthracène β est à l'octohydroanthranol lui-même.

Picrate. — Il s'obtient en ajoutant une solution alcoolique concentrée de benzyl-γ-hexahydrure d'anthracène β à une solution alcoolique d'acide picrique. Le picrate se précipite, peu à peu, en belles aiguilles, jaunes, fusibles à 120°, solubles dans la benzine, l'acétone, la ligroïne. L'eau le décompose en régénérant le carbure et l'acide picrique. Cette combinaison picrique répond à la formule $C^{21}H^{22} + C^6H^2(OH)(NO^2)^3$.

Dosage de l'azote dans le picrate de benzyl-γ-hexahydrure d'anthracène β. — Trouvé pour 100 : N = 8,28. Calculé pour $C^{27}H^{25}O^7N^3$: N = 8,34.

Anisolène-hexahydroanthrone $C^6H^{10}\begin{cases} CH.C^6H^4.OCH^3 \\ \| \\ C \\ CO \end{cases}C^6H^4$.

Nous avons étudié également l'action sur l'hexahydroanthrone des aldéhydes anisique et cuminique.

Le composé anisolénique se prépare en suivant le mode opératoire indiqué plus haut pour l'obtention de la benzylidène-hexahydroanthrone (p. 512). On ajoute 1 mol

d'aldéhyde anisique à 1^{mol} d'hexahydroanthrone dissoute dans l'alcool ordinaire; après addition de quelques gouttes d'une solution concentrée de potasse, on abandonne pendant 24 heures cette liqueur alcoolique à la température ordinaire. L'anisolène-hexahydroanthrone, qui s'est précipitée peu à peu, est purifiée par plusieurs cristallisations dans l'éther acétique. Elle se présente sous la forme de petites tables, jaunâtres, fusibles à 152°, peu solubles à chaud dans l'alcool, beaucoup plus dans l'éther acétique, la benzine, le chloroforme.

Analyse de l'anisolène-hexahydroanthrone. — Trouvé pour 100 : C = 82,63; H = 6,99. Calculé pour $C^{22}H^{22}O^2$: C = 83,05; H = 6,91.

L'anisolène-hexahydroanthrone donne une coloration rouge avec l'acide sulfurique concentré. Comme le dérivé benzylidénique, elle ne s'unit ni avec l'oxyammoniaque, ni avec la semicarbazide.

Cuminidène-hexahydroanthrone $C^6H^{10}\begin{cases} CH.C^6H^4.C^3H^7 \\ \| \\ C \\ CO \end{cases} C^6H^4$.

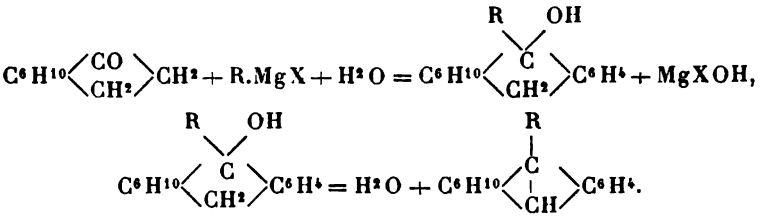
On obtient ce produit en remplaçant dans la préparation précédente l'aldéhyde anisique par l'aldéhyde cuminique. On purifie le composé obtenu par cristallisations répétées dans l'éther acétique.

La cuminidène-hexahydroanthrone constitue de petites feuilles, jaunes, fusibles vers 148°, solubles dans la benzine, l'acétone, l'éther acétique. Elle donne une coloration rouge avec l'acide sulfurique concentré.

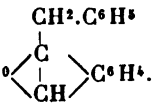
Analyse de la cuminidène-hexahydroanthrone. — Trouvé pour 100 : C = 87,12; H = 8,15. Calculé pour $C^{24}H^{20}O$: C = 87,3; H = 7,9.

8° ACTION DES COMPOSÉS MAGNÉSIENS DES CARBURES AROMATIQUES HALOGÉNÉS.

Les dérivés magnésiens des carbures aromatiques halogénés, dont M. Grignard a indiqué les nombreuses applications, sont susceptibles de réagir sur l'hexahydroanthrone avec formation des alcools tertiaires prévus par la théorie. Toutefois ces derniers, étant peu stables, disparaissent; ils se déshydratent avec une très grande facilité en donnant naissance à des alkyl-hexahydrures d'anthracène. Ces réactions sont représentées par les deux équations générales suivantes :



Nous avons étudié l'action sur l'hexahydroanthrone du chlorure de benzylmagnésium ainsi que celle du bromure de phénylmagnésium.

A. — *Benzyl-γ-hexahydrure d'anthracène*  .

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, on place 1^{g},2 de magnésium et une solution renfermant 50^{g} d'éther anhydre et 6^{g},3 de chlorure de benzyle. On provoque la réaction par l'addition d'un petit cristal d'iode et l'on achève la dissolution du métal en chauffant pendant quelque temps. A cette solution éthérée de chlorure de benzylmagnésium ainsi obtenue et refroidie à + 10°, on ajoute ensuite 10^{g} d'hexahydroanthrone dissous dans

100^{g} d'éther anhydre. On constate aussitôt l'apparition d'un précipité jaune rougeâtre, qui augmente si l'on maintient la liqueur à l'ébullition. On ajoute ensuite de l'eau froide, puis de l'acide chlorhydrique très dilué; on décante enfin la solution éthérée qui renferme le produit cherché. Cette solution, lavée aux alcalis étendus, est abandonnée à l'évaporation; il se sépare alors une huile jaunâtre qui se trouve être un mélange de benzyloctohydroanthranol tertiaire et de benzyl-hexahydrure d'anthracène; ce dernier accompagne toujours en très grande quantité l'alcool tertiaire qui se déshydrate en partie lors de la préparation. On achève la déshydratation par simple distillation du mélange dans le vide; on isole ainsi un produit défini liquide, bouillant vers 255°-258° sous une pression de 20^{mm}. L'analyse de ce composé montre qu'il répond à la formule d'un benzyl-hexahydrure d'anthracène.

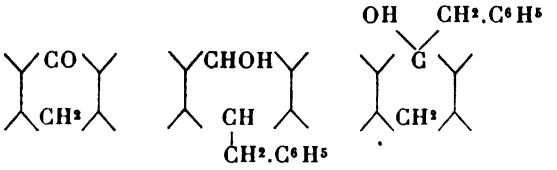
Analyse du benzyl-hexahydrure d'anthracène tertiaire. — Trouvé pour 100 : C = 91,76; H = 8,32. Calculé pour $C^{21}H^{22}$: C = 91,96; H = 8,03.

Nous avons reconnu ensuite que cet hydrure était identique au benzyl-γ-hexahydrure d'anthracène, obtenu par déshydratation du benzyl-γ-octohydroanthranol secondaire (p. 514). En effet, les deux carbures, liquides tous les deux, possèdent le même point d'ébullition : 255°-258° sous 20^{mm}; ils ont la même densité à 0° : D = 1,203. La même conclusion ressort aussi de la comparaison des picrates : si l'on ajoute une solution alcoolique concentrée de benzyl-γ-hexahydrure d'anthracène tertiaire à une solution alcoolique d'acide picrique, on isole un picrate, fusible à 120°, identique en tous points avec le picrate de benzyl-γ-hexahydrure d'anthracène β secondaire, $C^{21}H^{22} + C^{6}H^{2}(OH)(NO^{2})^{3}$ (p. 515).

Dosage de l'azote dans le benzyl-γ-hexahydrure d'anthracène β tertiaire. — Trouvé pour 100 : N=8,15. Calculé pour $C^{27}H^{25}O^{7}N^{3}$: N = 8,34.

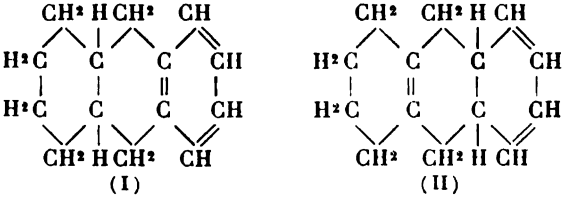
Formule de constitution de l'octohydrure d'anthracène γ. — L'identité de ces deux benzyl-γ-hexahydrures d'anthracène, obtenus par deux réactions différentes, constitue un fait auquel nous attachons une grande importance; elle nous a permis, en effet, d'être fixé sur la répartition dans la molécule des atomes d'hydrogène d'addition.

Les formules de l'hexahydroanthrone, du benzyl-γ-octohydroanthranol secondaire et du benzyl-γ-octohydroanthranol tertiaire renferment respectivement les complexes suivants :



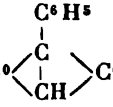
Or, nous venons de démontrer que les carbures obtenus par déshydratation des benzyl-γ-hydroanthranols secondaire et tertiaire sont identiques : il en résulte évidemment que les 6^{at} d'hydrogène d'addition fixés sur la molécule de l'anthrone sont répartis symétriquement par rapport à un plan médian horizontal, perpendiculaire au plan de la figure.

L'octohydrure d'anthracène γ, dont dérive l'hexahydroanthrone étudiée ici, doit, par conséquent, présenter cette même condition de symétrie. Or, parmi les six octohydrures d'anthracène γ prévus par la théorie, deux seulement possèdent cette condition et sont représentés par les formules de constitution :



On peut donc rechercher quelle est celle de ces deux formules qui convient pour représenter l'octohydrure d'anthracène γ, étudié dans ce Mémoire. La première paraît la plus vraisemblable. Nous avons eu, en effet, l'occasion de montrer que l'octohydrure d'anthracène, oxydé par le permanganate de potassium, fournit de l'acide orthophtalique (p. 495) : ce fait de brûler aussi facilement un noyau appartenant au groupement anthracénique, d'ordinaire si stable, nous autorise à penser que les atomes d'hydrogène d'addition sont fixés progressivement et sans interruption sur les atomes de carbone qui se succèdent dans la chaîne.

En outre, la benzine, hydrogénée à 160° au moyen du nickel, ne fournit que du cyclohexane (¹); la naphtaline, hydrogénée à 200° par le même procédé, donne un tétrahydrure de naphtaline, dont les 4^at d'hydrogène d'addition sont situés dans un seul noyau (²) : il semble donc en résulter qu'un noyau se sature complètement d'hydrogène avant qu'un autre commence à s'hydrogéner. Les analogies prêtent à penser qu'il en est de même avec l'anthracène : aussi croyons-nous que l'octohydrure d'anthracène possède probablement la formule (I) plutôt que la formule (II).

B. — *Phényl-γ-hexahydrure d'anthracène* β C^6H^{10}  C^6H^4.

Ce carbure s'obtient par action du bromure de phénylmagnésium, préparé à la façon de M. Grignard, sur l'hexahydroanthrone. En suivant les indications que nous avons données (p. 517) pour l'obtention du benzyl-γ-hexahydrure d'anthracène, on isole le phényl-γ-hexahydrure

(¹) Sabatier et Senderens, *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 211.
(²) Leroux, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 672.

d'anthracène. Ce composé est un produit huileux, jaune verdâtre, bouillant vers 235° sous une pression de 15^{mm}, ne cristallisant pas à — 20°. Il est très soluble dans l'éther, la benzine; ses solutions présentent une très belle fluorescence bleue.

Analyse du phényl-γ-hexahydrure d'anthracène. — Trouvé pour 100 : C = 92,03; H = 7,82. Calculé pour $C^{20}H^{20}$: C = 92,31; H = 7,69.

CHAPITRE V.

DIHYDRO-β-OXANTHRANOL ET DÉRIVÉS.

Nous avons montré plus haut que l'octohydrure d'anthracène était susceptible de fournir, par oxydation au moyen de l'acide chromique, deux composés oxygénés hydroanthracéniques : un acétone, l'hexahydroanthrone, et un alcool, qui se trouve être un dihydro-β-oxanthranol. Nous étudierons ici les propriétés de ce dernier composé, ainsi que les dérivés qui s'y rattachent. Nous rappellerons auparavant que Schulze a donné le nom de β-*oxanthranol* à l'alcool tertiaire diatomique $C^6H^4\begin{cases}C(OH)\\|\\C(OH)\end{cases}C^6H^4$, qu'il préparait en oxydant l'anthracène au moyen du peroxyde de plomb et de l'acide acétique (1). L'alcool que nous avons obtenu est un dérivé dihydrogéné de ce β-oxanthranol.

Dihydro-β-oxanthranol $C^6H^6\begin{cases}C(OH)\\|\\C(OH)\end{cases}C^6H^4$.

Nous avons isolé cet alcool parmi les produits d'oxydation de l'octohydrure d'anthracène, obtenus en oxydant ce carbure au moyen de l'acide chromique (p. 496).

Le dihydro-β-oxanthranol s'obtient également, comme

(1) SCHULZE, *D. chem. G.*, t. XVIII, p. 3036.

nous l'avons indiqué antérieurement, en oxydant par l'acide chromique les hexahydrures d'anthracène halogénés (p. 491), l'hexahydroanthrone (p. 500), l'hexahydrure d'anthracène β (p. 505).

Quel que soit son mode d'obtention, le dihydro-oxanthranol se purifie par cristallisations répétées dans l'éther acétique. Il cristallise en belles aiguilles prismatiques, jaune d'or, fusibles à 158°,5 et sublimables au-dessus de leur point de fusion.

Analyse du dihydro-β-oxanthranol. — Trouvé pour 100 : C = 79,02 et 78,96; H = 5,96 et 5,81. Calculé pour $C^{14}H^{12}O^2$: C = 79,24; H = 5,60.

Le dihydro-β-oxanthranol se dissout facilement à chaud dans l'alcool, la benzine et ses homologues, l'éther acétique. Ses solutions virent au rouge foncé lorsqu'on y ajoute une trace d'alcali. Il donne une coloration rouge avec l'acide sulfurique. Les réactions suivantes nous ont permis de lui attribuer la formule indiquée ci-dessus.

1° *Éthérification.*

A. Éthers-sels. — Le dihydro-β-oxanthranol possède deux fonctions alcooliques; il est susceptible, en effet, de donner naissance à des éthers-sels à 2^{mol} d'acides, possédant la formule générale $C^6H^6\begin{cases}C(OR)\\C(OR)\end{cases}C^6H^4$.

Diacétyl-dihydro-β-oxanthranol

$$C^6H^6\begin{cases}C(O\,CO\,CH^3)\\C(O\,CO\,CH^3)\end{cases}C^6H^4.$$

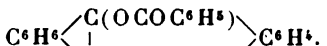
— Nous avons préparé cet éther par action de l'anhydride acétique sur le dihydro-β-oxanthranol. Le mélange de l'alcool et de l'anhydride, renfermant un excès de ce dernier, est porté à l'ébullition pendant plusieurs heures. On

lave à plusieurs reprises avec de l'eau le produit refroidi; on fait ensuite cristalliser dans l'éther acétique. Le diacétyl-dihydro-β-oxanthranol se présente en beaux cristaux, incolores, fusibles à 220°.

Analyse du diacétyl-dihydro-β-oxanthranol. — Trouvé pour 100 : C = 72,65; H = 5,69. Calculé pour $C^{18}H^{16}O^4$: C = 72,97; H = 5,40.

Ce composé est assez peu soluble à chaud dans l'alcool, beaucoup plus dans la benzine et dans l'éther acétique. Ses solutions possèdent une très belle fluorescence bleue. Il se dissout dans les lessives alcalines diluées en donnant le sel correspondant.

DIBENZOYL-DIHYDRO-β-OXANTHRANOL



— L'éther dibenzoïque a été préparé par action de l'anhydride benzoïque en excès sur le dihydro-β-oxanthranol à 175°. 5g de dihydro-oxanthranol et 10g d'anhydride benzoïque sont chauffés 12 heures, en tube scellé, à 175°. Le produit résultant est laissé en contact pendant 24 heures avec l'eau qui dissout l'acide benzoïque; après filtration, on reprend le résidu insoluble dans l'éther acétique chaud; par refroidissement, le dibenzoyl-dihydro-β-oxanthranol cristallise en petites aiguilles, incolores, fusibles à 255° en se décomposant partiellement.

Analyse du dibenzoyl-dihydro-β-oxanthranol. — Trouvé pour 100 : C = 79,83; H = 4,95. Calculé pour $C^{28}H^{20}O^4$: C = 80,00; H = 4,76.

Ce dérivé benzoylé est peu soluble dans l'alcool bouillant, beaucoup plus dans la benzine ou l'éther acétique.

B. Éthers-oxydes. — Nous avons cherché à préparer quelques éthers-oxydes du dihydro-β-oxanthranol. Dans ce but, nous avons appliqué à cet alcool le procédé qui avait réussi à Schulze dans l'éthérification du β-oxan-

thranol ordinaire et qui consiste à faire bouillir dans un appareil à reflux de l'oxanthranol en solution alcaline avec un iodure alcoolique (1). Cette méthode ne nous a pas donné de résultats satisfaisants. Avec l'iodure d'éthyle, néanmoins, nous avons pu isoler un composé éthéré, cristallisé en petites aiguilles, fusibles vers 180°, avec décomposition; la quantité trop faible de la matière obtenue n'en a pas permis l'analyse.

Dans l'espoir d'obtenir de meilleurs rendements, nous avons eu recours, mais sans plus de succès, au procédé indiqué par Kolbe pour préparer l'éther éthylphénylique et qui consiste à chauffer un mélange équimoléculaire de phénol, d'éthylsulfate de sodium et de soude caustique (2); ce procédé d'éthérification ne nous a fourni aucun résultat dans le cas du dihydro-β-oxanthranol.

Le β-oxanthranol de Schulze fournit donc des éthers-oxydes bien plus facilement que le dihydro-β-oxanthranol. Il existe une autre différence importante entre ces deux alcools; l'oxanthranol ordinaire s'oxyde très facilement à l'air en se transformant en anthraquinone; il n'en est pas de même du dihydro-oxanthranol qui, possédant au contraire une assez grande stabilité, ne subit cette transformation que sous l'influence de l'acide chromique ou du brome à la température de 100°.

2° *Oxydation.*

Lorsqu'on soumet le dihydro-β-oxanthranol, dissous dans l'acide acétique, à l'action oxydante et prolongée de l'acide chromique, on obtient, si l'on opère à 100°, une petite quantité d'anthraquinone.

Nous avons signalé plus haut (p. 500) que l'hexahydroanthrone donnait par oxydation du dihydro-β-oxanthranol.

(1) SCHULZE, *D. chem. Ges.*, t. XVIII, p. 3036.
(2) KOLBE, *J. pr.*, 2e série, t. XXVII, p. 424.

Nous pouvons donc représenter ces oxydations successives par les équations suivantes :

$$C^6H^{10}\begin{cases}CO\\CH^2\end{cases}C^6H^4 + O^3 = C^6H^6\begin{cases}C(OH)\\|\\C(OH)\end{cases}C^6H^4 + 4H^2O,$$

$$C^6H^6\begin{cases}C(OH)\\|\\C(OH)\end{cases}C^6H^4 + O^2 = C^6H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C^6H^4 + H^2O.$$

Le brome réagit également sur le dihydro-β-oxanthranol comme un agent d'oxydation : si l'on chauffe, en effet, 5^g de cet alcool avec 10^g de brome, en tube scellé, à 100°, on constate la formation d'acide bromhydrique et la production d'anthraquinone avec un rendement presque quantitatif.

3° *Réduction.*

Le dihydro-β-oxanthranol présente une assez grande stabilité vis-à-vis certains agents de réduction, tels que le zinc et l'acide acétique, le zinc et l'ammoniaque, l'alcool absolu et le sodium. Ces divers réducteurs sont, en effet, sans action sur lui. Il n'en est plus de même si l'on emploie l'acide iodhydrique, qui le transforme en tétrahydrure d'anthracène γ.

TÉTRAHYDRURE D'ANTHRACÈNE γ. $C^6H^6\begin{cases}CH^2\\CH^2\end{cases}C^6H^4$. — On obtient cet hydrure par réduction du dihydro-β-oxanthranol au moyen de l'acide iodhydrique :

$$C^6H^6\begin{cases}C(OH)\\|\\C(OH)\end{cases}C^6H^4 + H^6 = C^6H^6\begin{cases}CH^2\\CH^2\end{cases}C^6H^4 + 2H^2O.$$

Il suffit de maintenir à l'ébullition, pendant 1 heure, 1 partie de dihydro-oxanthranol avec 4 parties d'acide iodhydrique (D = 1,7). La réaction terminée, on précipite par l'eau; on sépare le précipité qui, lavé plusieurs fois à l'eau, puis à la soude diluée, est repris ensuite par l'alcool chaud. Par refroidissement, on obtient des petites

tables, incolores, fusibles à 101°, qui constituent le tétrahydrure d'anthracène γ.

Analyse du tétrahydrure d'anthracène γ. — Trouvé pour 100 : C = 92,34 ; H = 8,11. Calculé pour $C^{14}H^{14}$: C = 92,30 ; H = 7,7.

Le tétrahydrure d'anthracène γ est très soluble dans la plupart des dissolvants usuels; ses solutions ne sont pas fluorescentes. Il est l'isomère d'un tétrahydrure d'anthracène, fusible à 89°, obtenu par nous en hydrogénant l'anthracène au moyen du nickel et que nous avons désigné sous le nom de *tétrahydrure* β (p. 481). Ces deux tétrahydrures présentent des propriétés physiques et chimiques nettement différentes.

Nous rappellerons brièvement les propriétés du tétrahydrure d'anthracène β. Ce carbure est peu soluble dans l'alcool, l'acide acétique; ses solutions présentent une superbe fluorescence bleue. Il perd aisément 4^{at} d'hydrogène dans diverses réactions où il donne des dérivés de l'anthracène; c'est ainsi que l'oxydation chromique le transforme en anthraquinone; de même, le chlore ou le brome, en réagissant sur lui, fournissent le dichloro-anthracène γ ou le dibromo-anthracène γ.

Le tétrahydrure d'anthracène γ, au contraire, est susceptible d'engendrer des composés hydroanthracéniques sous l'action des mêmes réactifs : l'oxydation chromique le transforme en dihydro-β-oxanthranol, dont il dérive; le chlore et le brome réagissent facilement sur lui, dès la température ordinaire, en donnant des produits de substitution; avec le brome, par exemple, on obtient un dérivé dibromé.

Tétrahydrure d'anthracène γ dibromé

$$C^6H^6\begin{<}{}^{CH\,Br}_{CH\,Br}\end{>}C^6H^4.$$

— Ce composé s'obtient lorsqu'on ajoute goutte à goutte

2^{mol} de brome à 1^{mol} de tétrahydrure d'anthracène γ dissous dans le sulfure de carbone. On constate un dégagement d'acide bromhydrique; la réaction terminée, on obtient, après élimination du dissolvant, une masse cristalline qui, lavée à la soude diluée, puis à l'eau, est reprise par l'éther acétique chaud. Le dérivé dibromé se dépose cristallisé en grandes aiguilles, légèrement jaunes, fusibles à 169°.

Analyse du tétrahydrure d'anthracène γ dibromé. — Trouvé pour 100 : C = 49,23; H = 3,63; Br = 47,22. Calculé pour $C^{14}H^{12}Br^2$: C = 49,41; H = 3,51; Br = 47,07.

Le tétrahydrure d'anthracène γ dibromé est peu soluble dans l'alcool chaud; il se dissout beaucoup plus facilement dans l'éther acétique, la benzine.

Très stable, il ne cède pas de brome à la potasse aqueuse ou alcoolique à 200°.

Oxydé par l'acide chromique en milieu acétique, il donne le dihydro-β-oxanthranol.

CHAPITRE VI.

PERHYDRURE D'ANTHRACÈNE.

Le perhydrure d'anthracène constitue le tétradécahydrure d'anthracène; il répond à la formule

$$C^6H^{10}\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}C^6H^{10}.$$

Nous rappellerons que Lucas (1), le premier, prépara ce carbure en chauffant pendant 12 heures, en tube scellé, à 250°, 1 partie d'anthracène avec 1 partie de phosphore rouge et 5 parties d'acide iodhydrique (D = 1,7).

(1) Lucas, *D. chem. G.*, t. XXI, p. 2510.

Préparation. — Au début de ce Mémoire (p. 479), nous avons fait connaître la préparation du perhydrure d'anthracène au moyen de la réaction de MM. Sabatier et Senderens. Nous avons montré que l'octohydrure d'anthracène, soumis à l'action hydrogénante d'un nickel très actif, chauffé à 175°, était susceptible de fixer à nouveau 6^{at} d'hydrogène pour donner naissance au perhydrure d'anthracène. Le carbure ainsi obtenu possède les propriétés attribuées par Lucas à ce composé.

Nous avons réussi également à préparer le perhydrure d'anthracène en hydrogénant l'octohydrure d'anthracène au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge. Il suffit de chauffer pendant 12 heures, en tube scellé, 1 partie d'octohydrure avec 1 partie de phosphore rouge et 4 parties d'acide iodhydrique (D = 1,7), à la température de 250°.

Le perhydrure d'anthracène, purifié par cristallisations répétées dans l'alcool, cristallise en petites tables, incolores, fusibles à 88° et bouillant à 270° sans décomposition sous la pression ordinaire.

Analyse du perhydrure d'anthracène. — Trouvé pour 100 : C = 87,37; H = 12,52. Calculé pour $C^{14}H^{24}$: C = 87,50; H = 12,50.

En utilisant l'un ou l'autre des deux procédés d'obtention du perhydrure d'anthracène que nous venons d'indiquer, nous avons eu l'occasion de constater la formation d'un carbure liquide, signalé également par Lucas dans l'hydrogénation directe de l'anthracène. Il ne nous a pas été permis jusqu'ici d'isoler ce carbure liquide à l'état de pureté absolue; nous ajouterons cependant que la portion de ce carbure, distillant entre 145°-150° sous une pression de 15^{mm}, nous a donné à l'analyse des chiffres très voisins de ceux correspondant à la formule d'un dodécahydrure d'anthracène, $C^{14}H^{22}$.

Analyse du carbure liquide (145°-150° *sous* 15^{mm}). —

Trouvé pour 100 : C = 89,20; H = 10,97. Calculé pour $C^{14}H^{22}$: C = 88,47; H = 11,54.

Il est vraisemblable que ce carbure liquide renferme en dissolution, comme impureté, une petite quantité d'octohydrure d'anthracène.

Propriétés. — Nous avons retrouvé pour le perhydrure d'anthracène la plupart des propriétés que Lucas avait attribuées à ce composé. Le perhydrure d'anthracène est assez soluble à chaud dans l'alcool, la benzine, l'acide acétique. Ses solutions ne présentent pas de fluorescence. La vapeur d'eau l'entraîne assez facilement. Il ne se combine pas à l'acide picrique. Le perhydrure d'anthracène est doué d'une très grande stabilité vis-à-vis les halogènes; le brome, par exemple, n'a aucune action sur lui, même à 100°, en présence d'iode. Le perhydrure d'anthracène ne se comporte donc pas, vis-à-vis le brome, comme les autres hydrures d'anthracène; nous avons montré, en effet, que ceux-ci fournissaient très facilement des dérivés bromés substitués. Nous avons constaté au contraire que le perhydrure d'anthracène ne présentait aucune stabilité vis-à-vis les agents oxydants tels que l'acide chromique ou le permanganate de potassium. Lorsqu'on oxyde le perhydrure d'anthracène au moyen de l'acide chromique en milieu acétique, on n'obtient aucun produit d'oxydation : le carbure est brûlé complètement sans qu'il nous ait été possible d'isoler aucun produit intermédiaire. On constate le même phénomène lorsqu'on utilise le permanganate de potassium comme agent d'oxydation. Ce dernier fait s'accorde avec l'observation que nous avons faite au sujet de l'octohydrure d'anthracène. Nous avons montré que ce dernier carbure se transformait partiellement par oxydation en acide orthophtalique, et nous avons attribué ce résultat à la présence dans la molécule anthracénique des atomes d'hydrogène d'addition. Dans le cas du perhydrure d'anthracène, carbure plus riche en hydrogène,

il n'est pas surprenant que l'oxydation de la molécule se produise plus facilement encore et ne s'arrête qu'après avoir brûlé complètement les trois noyaux.

CONCLUSIONS.

I. Au début de ce travail, nous avons montré que la réaction de MM. Sabatier et Senderens, appliquée à l'anthracène, pouvait servir à la préparation de certains hydrures d'anthracène.

Nous avons établi qu'il était possible d'obtenir différents hydrures d'anthracène en faisant varier, dans la préparation, les conditions de température et la vitesse de l'hydrogène.

Nous avons pu préparer ainsi le tétrahydrure d'anthracène β, l'octohydrure d'anthracène γ, le perhydrure d'anthracène.

Nous avons étudié successivement ces hydrures; l'octohydrure d'anthracène particulièrement, par son aptitude réactionnelle vis-à-vis certains agents, a pu nous servir de matière première pour l'obtention de nombreux dérivés hydroanthracéniques halogénés, sulfonés, aminés, oxygénés, etc.

Entre autres réactions, nous avons établi que l'octohydrure d'anthracène était susceptible de fournir, par oxydation au moyen de l'acide chromique, deux composés oxygénés hydroanthracéniques, un acétone, l'hexahydroanthrone, et un alcool, le dihydro-β-oxanthranol.

Nous avons ensuite montré que l'hexahydroanthrone possède la plupart des propriétés caractéristiques attribuées aux acétones; c'est ainsi qu'elle nous a fourni par réduction l'alcool secondaire correspondant, qu'elle nous a donné une oxime avec l'oxyammoniaque, une semicarbazone avec la semicarbazide, qu'elle s'unit aux aldéhydes primaires avec élimination de 1^{mol} d'eau, qu'elle réagit

enfin sur les dérivés organomagnésiens des carbures halogénés en donnant naissance, sinon aux alcools tertiaires prévus par la théorie, du moins aux carbures qui dérivent de ces alcools par perte de 1^{mol} d'eau.

L'étude des propriétés de l'hexahydroanthrone et de ses dérivés nous a fourni des renseignements précieux sur la position des atomes d'hydrogène d'addition fixés sur la molécule anthracénique : nous avons établi que ces atomes d'hydrogène étaient en effet répartis dans la molécule symétriquement par rapport à un plan médian horizontal, perpendiculaire au plan de la figure. Cette condition de symétrie nous a permis de restreindre à deux seulement le nombre des formules possibles pour l'hoctohydrure d'anthracène. Par d'autres observations, nous avons montré que l'une de ces deux formules nous paraissait plus vraisemblable que l'autre.

Nous avons ensuite étudié le dihydro-β-oxanthranol qui, par réduction, nous a fourni un tétrahydrure d'anthracène γ.

Les difficultés que nous avons rencontrées dans la préparation du perhydrure d'anthracène ne nous ont pas permis d'augmenter beaucoup les connaissances acquises sur ce carbure ; néanmoins, nous avons pu faire voir combien ses propriétés sont différentes de celles des autres hydrures d'anthracène.

II. Les principaux corps préparés au cours de ces recherches sont les suivants :

Le tétrahydrure d'anthracène β, l'octohydrure d'anthracène γ, l'hexahydroanthrone, l'octohydroanthranol, l'octohydroanthramine, l'hexahydrure d'anthracène β, l'hexahydroanthrone-oxime, le dihydro-β-oxanthranol, le tétrahydrure d'anthracène γ, la benzylidène-hexahydroanthrone, le benzyl-γ-hexahydrure d'anthracène, etc.

Nous avons réalisé également la préparation du perhydrure d'anthracène par de nouveaux procédés.

III. L'ensemble des résultats obtenus au cours de nos recherches sur les hydrures d'anthracène, nous permet de faire les remarques suivantes.

D'une façon générale, les composés hydroanthracéniques diffèrent notablement des composés anthracéniques; les différences de propriétés physiques sont surtout très accentuées. Le point de fusion ainsi que le point d'ébullition des hydroanthracènes sont fortement abaissés; leur solubilité dans la plupart des dissolvants est bien plus grande.

Les différentes réactions envisagées nous ont montré que dans les hydrures d'anthracène, le perhydrure excepté, les atomes d'hydrogène situés aux positions γ sont très facilement substituables par d'autres radicaux tels que Cl, Br, So^3H, AzH^2; on n'obtient dans tous les cas que des composés γ substitués.

Nous avons enfin signalé que l'attaque des hydrures d'anthracène par les agents d'oxydation se produit d'autant plus vivement que le carbure est plus riche en hydrogène : c'est ainsi qu'elle peut aller jusqu'à brûler complètement la molécule dans le cas du perhydrure d'anthracène. Nous rappellerons, au contraire, combien est grande la stabilité de l'anthracène et de l'anthraquinone dans les mêmes circonstances d'oxydation.

Nous ajouterons que si les oxanthranols, appartenant à la série anthracénique, s'oxydent rapidement à l'air en donnant de l'anthraquinone, il en est tout autrement de l'hexahydroanthrone, de l'octohydroanthranol et du dihydro-β-oxanthranol; ces composés oxygénés hydroanthracéniques sont, en effet, doués d'une assez grande stabilité.

Nous ferons en outre remarquer que jusqu'ici l'anthrone elle-même n'a pu être préparée; les différents composés anthroniques que l'on connaît, tels que la dichloroanthrone, la diméthylanthrone, la benzylidène-

anthrone, sont obtenus en partant de l'anthranol, alcool qui semble se comporter dans diverses circonstances comme possédant la formule tautomère d'un acétone, l'anthrone ordinaire. Quoi qu'il en soit, l'existence dans la série anthracénique de l'anthrone véritable est demeurée jusqu'ici hypothétique. Ayant réussi à préparer le dérivé hexahydrogéné de cette anthrone, il en résulte que l'hypothèse du groupement anthronique, émise par Liebermann et Lindemann pour la série anthracénique, devient au contraire une réalité dans le cas de la série hydroanthracénique.

Nombreuses sont donc les différences existant entre les composés anthracéniques et hydroanthracéniques.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES OXYURÉES ET DES CARBAMIDOXIMES;

PAR M. A. CONDUCHÉ.

INTRODUCTION.

I. — OXYURÉES.

Dès que Lossen, en 1865, eut découvert le chlorhydrate d'hydroxylamine dans les produits de réduction de l'éther azotique par l'étain et l'acide chlorhydrique, il lui fut facile d'observer la grande analogie qui existait entre la base de ce sel et l'ammoniaque.

Il était intéressant d'examiner si les propriétés habituelles de l'ammoniaque pouvaient se retrouver dans l'hydroxylamine et, en particulier, de voir s'il était possible de répéter la célèbre synthèse de Wöhler, qui, appliquée à l'ammoniaque, avait conduit à l'urée. C'est ce

qu'essayèrent, dès l'origine, deux élèves de Lossen, Dresler et Stein (1); ils parvinrent au but en 1869.

Cette préparation fut, d'ailleurs, assez laborieuse. Des essais effectués au sein de l'eau en partant de dissolutions aqueuses et concentrées de cyanate de potassium et de sulfate d'hydroxylamine montrèrent la nécessité de poursuivre la réaction à une température inférieure à 0° et d'extraire les produits obtenus par évaporation à la plus basse température possible : le composé cherché étant très instable, surtout au moment de sa formation, et le moindre réchauffement paraissant le décomposer en urée ou en oxybiuret.

D'après les auteurs, le meilleur mode de préparation serait de prendre une solution alcoolique d'azotate d'hydroxylamine (1^{mol}) refroidie à $-15°$ dans laquelle on ajoute par petites portions une solution aqueuse et concentrée de cyanate de potassium (1^{mol}), l'opération se poursuivant de telle façon que la température du liquide continuellement agité se maintienne autour de $-10°$. L'azotate de potassium qui précipite est séparé par filtration du mélange et celui-ci additionné ensuite d'éther est rapidement évaporé.

Plus tard, Hantzsch (2), dans une brève Communication, a montré que la même réaction peut se poursuivre en remplaçant l'azotate par le chlorhydrate d'hydroxylamine et en évaporant ensuite sous basse pression la solution alcoolique.

Le corps obtenu dans ces préparations est un composé cristallisé de formule $CH^4N^2O^2$ fondant à 128°-130° d'après les auteurs (139°-140° d'après une préparation personnelle) en se décomposant en différents produits parmi lesquels se trouve l'urée.

---

(1) Dresler et Stein, *Liebig's Ann.*, t. CL, 1869, p. 242.
(2) Hantzsch, *Liebig's Ann.*, t. CCXCIX, 1898, p. 99.

Il est soluble dans l'eau et l'alcool chaud, peu dans l'alcool froid et insoluble dans l'éther. Son pouvoir réducteur est assez grand; l'azotate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling sont immédiatement sensibles à son action; enfin il colore en bleu les solutions de chlorure ferrique. A cause de sa préparation, les auteurs lui ont donné le nom d'*oxyurée*.

Contrairement à l'urée ce composé ne semble pas présenter de propriétés basiques : une dissolution aqueuse d'oxyurée additionnée d'acide chlorhydrique et évaporée a abandonné différents corps dont aucun ne contenait de chlore. Au contraire, il a été possible de mettre en évidence une faible fonction acide : Hodges (1), autre élève de Lossen, a préparé par l'action de l'éthylate de sodium ou de la potasse alcoolique des composés déliquescents qui paraissent être des sels acides de formule

$$CH^3K\ (\text{ou Na})\ O^2N^2 + CH^4O^2N^2 + pH^2O.$$

Par analogie avec l'urée on lui donna la formule

$$NH^2CONHOH;$$

la formation synthétique de ce corps et sa décomposition en urée par la chaleur militaient en faveur de cette formule.

Ce composé fut pendant longtemps délaissé. Cependant, quelque temps après sa préparation, on parvint à préparer quelques-uns de ses homologues phénylés et acylés. On avait remarqué, en effet, avec quelle facilité l'isocyanate de phényle pouvait se combiner avec les composés possédant dans leurs molécules un hydrogène lié à l'oxygène ou à l'azote, en donnant naissance à des corps qui dérivent du composé primitif par remplacement de cet hydrogène par $CONHC^6H^5$.

(1) HODGES, *Liebig's Ann.*, t. CLXXXII, 1876, p. 214.

On essaya son action sur l'hydroxylamine et ses dérivés.

Convenons de désigner par α l'hydrogène lié à l'oxygène dans la molécule d'hydroxylamine et par β les autres hydrogènes liés à l'azote. Kjellin (1) condensa l'isocyanate de phényle avec l'hydroxylamine et obtint par remplacements successifs des deux hydrogènes liés à l'azote dans l'hydroxylamine deux composés qu'il regarda comme une phényloxyurée et un diphényloxybiuret; il condensa également l'isocyanate avec les méthyl- et éthyl-β-hydroxylamines et dans ce cas il n'obtint qu'un seul composé qu'il regarda comme une phénylméthyl (ou éthyl) oxyurée. Déjà, d'ailleurs, Voltmer (2) avait obtenu une oxyurée disubstituée par réaction de l'isocyanate de phényle sur la benzyl-α-hydroxylamine, composé qui dans ce cas ne pouvait avoir pour formule que

$$C^6H^5NHCONHOCH^2C^6H^5,$$

sauf isomérisation possible pendant la préparation.

Se formait-il toujours des oxyurées dans ces préparations? On peut remarquer que les composés formés à partir des acyl-β-hydroxylamines possèdent une composition encore douteuse; en effet, le groupement $CONHC^6H^5$ peut remplacer un hydrogène soit en α, soit en β.

Beckmann (3) parvint à résoudre cette difficulté; il montra qu'en benzylant le composé obtenu à partir de l'isocyanate de phényle et de la benzyl-β-hydroxylamine, on obtient le même corps qu'en benzylant l'oxyurée obtenue à partir de l'isocyanate et de la benzyl-α-hydroxylamine; il faut donc que dans le premier de ces corps l'hy-

(1) KJELLIN, *Ber.*, t. XXVI, 1893, p. 2377.
(2) VOLTMER, *Ber.*, t. XXIV, 1890, p. 378.
(3) BECKMAN, *Prakt. Ch.*, t. LVI, 1897, p. 71.

drogène α ait été libre et, par suite, le groupement $CONHC^6H^5$ n'a pu venir remplacer qu'un hydrogène β.

Cela semble être généralement la règle quand cet hydrogène est libre et les formules des composés qu'on obtient sont bien celles d'oxyurées substituées. Il semblait donc que la formule de l'oxyurée était bien établie lorsque des faits nouveaux remirent tout en question.

Beaucoup plus tard, en effet, après l'année 1900, des Italiens, MM. Francesconi et Parrozzani (1), découvraient un isomère de l'oxyurée. Ils faisaient réagir à basse température des mélanges secs et continuellement agités de chlorhydrate d'hydroxylamine et de cyanate de potassium. Au bout de quelques heures le mélange était extrait à l'acétate d'éthyle, celui-ci évaporé à basse température et le résidu repris à l'éther bouillant. La solution éthérée évaporée en majeure partie et refroidie donnait un précipité en lamelles qui constituait l'isomère cherché; cette préparation fournissait également une certaine quantité de l'oxyurée déjà connue.

La nouvelle combinaison est un composé cristallisé fondant à 70°-72° avec décomposition; très soluble dans l'eau froide et colorant en rose fugace une solution aqueuse de chlorure ferrique; soluble dans l'alcool même froid et un peu dans l'éther.

Ce composé se transforme facilement dans son isomère : il suffit d'amener à l'ébullition sa solution alcoolique et ceci permet d'expliquer que jusqu'alors on n'ait obtenu que l'isomère fondant à 140°, toutes les préparations ayant été faites au sein de l'alcool.

La solution aqueuse s'altère à la longue, surtout à l'ébullition; une partie du corps dissous se transforme en son isomère et le reste se décompose; par contre, il n'a

(1) Francesconi et Parrozzani, *Gazz. ch. ital.*, 2e série, t. XXXI, 1901, p. 334.

pas été possible de passer du composé fondant à 140° au composé fondant à 70°.

C'est un réducteur plus puissant que son isomère; il précipite immédiatement l'azotate d'argent et le réduit aussitôt, ce que l'autre ne faisait que lentement. Il réduit facilement la liqueur de Fehling.

Contrairement à son isomère, ce composé s'unit facilement à l'acide chlorhydrique en donnant un sel bien cristallisé dont la composition correspond à la formule

$$CO^2N^2H^4, HCl.$$

D'autre part, l'éthylate de potassium en solution alcoolique absolue, au lieu de provoquer la formation d'un sel alcalin par remplacement d'un hydrogène par le métal, comme ce serait le cas pour l'isomère, produit une décomposition, avec mise en liberté d'ammoniaque et précipitation d'un nouveau composé de formule CNO^2K, que les auteurs regardent comme un oxyfulminate CONOK. J'ai pu confirmer ce résultat qui me paraît très intéressant pour l'établissement de la formule de ce corps.

Dès 1886, M. Haller (1) a montré, en effet, que l'équation de réaction qui représente la synthèse de l'urée était réversible

$$HNCO + NH^3 \rightleftharpoons CO(NH^2)^2,$$

car il était possible, en faisant agir de la potasse en solution alcoolique absolue sur l'urée et même sur ses dérivés mono- et diéthyliques, d'obtenir du cyanate de potassium et de l'ammoniaque ou des amines mono- ou diéthylées. Ici une réaction analogue se produit avec cette différence qu'au lieu de cyanate on obtient un oxycyanate de formule CONOK. La formule du composé de départ doit être selon toute probabilité $CO\begin{smallmatrix}NHOH\\NH^2\end{smallmatrix}$, et dans

(1) HALLER, *Ann. Phys. Chim.*, 6e série, t. IX, 1886, p. 276.

tous les cas le groupement $CONH^2$ n'a pu venir remplacer qu'un des hydrogènes β dans l'hydroxylamine et, par suite, l'on possède bien une oxyurée.

De quelle nature est la constitution de ces deux corps si voisins? Pour Francesconi il faudrait probablement attribuer à ces corps des formules stéréo-isomériques analogues à celles que Hantzsch et Werner ont proposées pour les oximes

$$\begin{matrix} OH-C-NH^2 \\ \| \\ OH-N \end{matrix} \quad (\alpha) \quad \text{et} \quad \begin{matrix} OH-C-NH^2 \\ \| \\ N-OH \end{matrix} \quad (\beta).$$

Le composé (α) pouvant d'ailleurs subir une tautomérie et prendre la formule

$$CO\begin{matrix} NH^2 \\ \diagdown\!\diagup \\ NH-OH \end{matrix},$$

il a attribué la formule (α) au composé fondant à 140° le plus stable, qui colore le chlorure ferrique en bleu, car il a pu préparer, par action sur l'hydroxylamine-β-phényl substituée de l'acide cyanique et des isocyanates alcoylés, des composés dont la formule était certainement

$$CO\begin{matrix} N\begin{matrix} C^6H^5 \\ \diagdown\!\diagup \\ OH \end{matrix} \\ \diagdown\!\diagup \\ NRH \end{matrix},$$

et qui coloraient en bleu violacé le chlorure ferrique.

Cette raison, tout en n'étant pas sans quelque valeur, ne m'a pas semblé suffisante, d'autant plus que dans ce même travail Francesconi a pu montrer en collaboration avec M. Angelucci que ces composés avaient des propriétés basiques et donnaient des chlorhydrates d'ailleurs fort instables mais, qui tendaient néanmoins à les rapprocher de l'oxyurée fondant à 70°-72°.

J'étais donc d'avis que la cause de l'isomérie des deux oxyurées devait être recherchée non dans un groupement différent des mêmes radicaux dans leurs formules, mais

plutôt dans une différence de structure, et j'attribuais à l'oxyurée basique fondant à 70°-72° la formule

$$CO\begin{cases} NH-OH \\ NH^2 \end{cases},$$

et à l'oxyurée acide fondant à 140° la formule

$$OH-C\begin{cases} NOH \\ NH^2 \end{cases},$$

analogue à celle des acides hydroxamiques.

Pour soumettre ces hypothèses, sur ce remarquable cas d'isomérie, au contrôle de l'expérience, je me suis adressé aux résultats que fournit l'action de ces oxyurées sur les aldéhydes; j'ai, en effet, constaté que, seul, le produit fondant à 70°-72° était capable de se condenser au moins par l'azote hydroxylé en donnant des composés de formule générale

$$R-CH\begin{cases} -N-CONH^2. \\ O \end{cases}$$

L'autre oxyurée, au contraire, ne m'a donné aucune condensation.

De plus, sur le conseil de M. Haller, j'ai entrepris l'étude de la diphényloxyurée dissymétrique que j'ai obtenue en calquant sa préparation sur celle des acides hydroxamiques, ainsi que l'examen de l'oxyuréthane dans leur action sur les aldéhydes; dans ces deux cas, où, grâce aux propriétés de ces corps, la formule n'en est pas douteuse, j'ai pu constater une absence complète de condensation, même en présence des agents qui favorisent habituellement ces réactions, et une profonde analogie de propriétés avec l'oxyurée fondant à 140°, ainsi que le faisait espérer la formule que je lui ai attribuée.

Je crois donc avoir apporté une contribution qui permet de se faire une idée nette de ce point curieux et important.

II. — Dérivés de condensation de l'oxyurée et des aldéhydes et cétones.

A priori, il était difficile de savoir de quelle nature devait être le produit de condensation de l'oxyurée et des aldéhydes et cétones; participant des propriétés de l'urée et de celles de l'hydroxylamine, l'oxyurée pouvait dans ses condensations agir comme l'un ou l'autre de ces composés.

On sait que l'urée peut réagir avec les aldéhydes en donnant des diuréides de formule générale

$$R - CH(NHCONH^2)^2$$

ou des monouréides

$$R - CH\begin{matrix}\diagup NH \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix} CO.$$

Si les produits de condensation avaient eu cette dernière forme, la seule possible, car la condensation se fait molécule à molécule, on eût dû retrouver chez eux quelques-unes des propriétés réductrices de l'oxyurée, ce qui n'est pas.

D'autre part, la facile synthèse de ces composés à partir des oximes et de l'acide cyanique montre que le groupement intéressé dans la réaction est le groupement correspondant à l'azote hydroxylé de l'oxyurée et que, par suite, la condensation doit se faire d'une façon analogue à celle de l'hydroxylamine ou de ses dérivés.

C'est un fait bien connu que l'hydroxylamine réagit sur les aldéhydes en donnant des oximes, les deux hydrogènes β de l'hydroxylamine se condensant avec l'oxygène du groupe carbonylé fonctionnel.

Ces oximes peuvent dans certains cas subir, sous l'action des acides concentrés ou agissant en milieu anhydre, une isomérisation sur la nature de laquelle les chimistes ne sont pas absolument d'accord.

Une des hypothèses les plus vraisemblables conduit à regarder le composé isomère obtenu comme dérivant du premier par une condensation dans la molécule elle-même. En donnant au premier la formule

$$R - CH = NOH,$$

le groupement oxhydrile qui possède une certaine fonction acide viendrait réagir sur la double liaison indiquée dans la formule et donnerait un composé de formule

$$R - \underset{\diagdown\,\diagup\ O}{CH} - NH.$$

Réciproquement d'ailleurs, l'action d'un acide dilué (acide sulfurique) permettrait de revenir au premier composé en rendant libre le groupement oxhydrile. On pourrait donc regarder ce nouvel isomère comme dérivant d'une condensation entre l'aldéhyde et l'hydroxylamine, un hydrogène α et un hydrogène β de celle-ci étant intéressés dans la réaction.

Ce nouveau composé a reçu le nom d'*oxime* β, tandis que le produit obtenu par action directe de l'hydroxylamine sur les aldéhydes ou cétones prenait le nom d'*oxime* α.

D'après une autre hypothèse, proposée par Hantzsch et Werner, on regarde ces deux oximes comme possédant les mêmes groupements fonctionnels, disposés seulement de façon différente les uns par rapport aux autres. Par exemple, les benzaldoximes seront représentés par les formules

$$\begin{matrix} C^6H^5 - C - H \\ \quad\quad\ \| \\ OH - N \end{matrix} \qquad \text{oxime } \alpha, \textit{ anti}$$

et

$$\begin{matrix} C^6H^5 - C - H \\ \quad\quad\ \| \\ N - OH \end{matrix} \qquad \text{oxime } \beta, \textit{ syn}.$$

Cette hypothèse n'est pas sans analogie avec la concep-

tion qu'on se fait de la cause de l'isomérie de composés tels que les acides maléique et fumarique, et de même que l'acide maléique a reçu la formule *syn*

$$\begin{matrix} H-C-CO^2H \\ \| \\ H-C-CO^2H, \end{matrix}$$

à cause de la facilité avec laquelle se fait son anhydride, de même l'oxime β a pris la formule qu'on lui a attribuée à cause de la facilité qu'elle a à se transformer en nitrile par perte d'eau, par exemple sous l'action d'un mélange d'anhydride et d'acide acétique saturé de gaz chlorhydrique.

Dans l'oxyurée, un des hydrogènes β de l'hydroxylamine étant remplacé par le groupement $CO-NH^2$, la seule condensation qui pût se faire devait intéresser les groupements α et β et par suite le composé qu'on devait obtenir devait être de formule

$$R-CH\begin{matrix}-N-CONH^2; \\ \diagdown\!\diagup \\ O\end{matrix}$$

ce serait une *carbamidoxime*. La facilité de son obtention à partir de l'oxime β semble devoir être une très importante confirmation de la première hypothèse faite sur la nature des oximes; cependant, comme dans ces sortes de composés des migrations moléculaires sont toujours possibles et ont lieu souvent sous l'action d'influences qui semblent *a priori* peu efficaces, il m'a semblé nécessaire d'étudier avec le plus grand soin ce que deviennent ces composés de condensation sous l'influence des différents réactifs et d'en déduire la formule de constitution de ces corps.

Les études entreprises ont montré que la seule formule possible était bien celle que j'avais proposée tout d'abord et que par suite ces composés étaient bien des carbamidoximes.

Des recherches sur des sujets analogues ont d'ailleurs été déjà entreprises.

Quelques chimistes ont essayé l'action des dérivés β de l'hydroxylamine sur les aldéhydes, et d'autre part, dès les premières discussions sur la nature des oximes isomères, Goldschmidt, puis Beckmann ont essayé l'action de l'isocyanate de phényle sur les différentes oximes ou leurs dérivés de façon à en tirer quelques conclusions sur la constitution de ces composés.

a. Essais de condensation des dérivés β de l'hydroxylamine et des aldéhydes.

Les premières observations dans cette direction ont été faites par Behrend et König. Ces auteurs (1) ont obtenu directement la ββ-diparanitrobenzylhydroxylamine, qui, oxydée par un mélange de bichromate et d'acide acétique, leur a donné un composé

$$p.NO^2 - C^6H^4CH - N - CH^2C^6H^4NO^2p,$$
$$\qquad\qquad\quad \diagdown\diagup \quad O$$

lequel, par l'acide chlorhydrique bouillant, se scinde en *p*-nitrobenzaldéhyde et chlorhydrate de *p*-nitrobenzyl-β-hydroxylamine. Réciproquement la base de ce dernier composé réagissant sur la benzaldéhyde leur a donné le composé

$$C^6H^5CH - NCH^2C^6H^4NO^2p.$$
$$\qquad\quad \diagdown\diagup \quad O$$

Cette réaction fut généralisée en se servant d'autres dérivés β benzylés (*o*, *m*, *p*, nitrés ou chlorés) de l'hydroxylamine agissant sur les aldéhydes aromatiques homologues de la benzaldéhyde.

(1) Behrend et König, *Liebig's Ann.*, t. CCLXIII, 1891, p. 175 et 339.

Trois ans plus tard, Bamberger (1), étudiant la β-phénylhydroxylamine, observa qu'elle se combine facilement avec la benzaldéhyde, en donnant un composé que les acides minéraux détruisent en benzaldéhyde et paramidophénol, produit d'isomérisation de la β-phénylhydroxylamine. Il lui attribua la formule

$$C^6H^5CH - N - C^6H^5,$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$O$$

formule qui fut vérifiée en transformant ce composé en benzylaniline par réduction à l'aide du sodium en solution alcoolique absolue (2).

Les élèves de Bamberger, MM. Blaskopf, Hindermann, Weitnauer, etc., montrèrent la généralité de cette réaction en condensant la β-phénylhydroxylamine avec d'autres aldéhydes aromatiques : *p*-nitrobenzaldéhyde, *o*- et *p*-oxybenzaldéhyde, aldéhyde cinnamique, pipéronal, vanilline, furfurol. L'acétone a été également condensé par Bamberger, quoique plus difficilement, en présence d'une trace de soude (3).

D'autre part, des condensations ont été également faites par Beckmann (4) avec des aldéhydes grasses, formique, propionique, œnanthique, dans des conditions tout à fait semblables à celles dans lesquelles se forment les oximes. Aux composés obtenus, les mêmes formules n'ont été attribuées que dans le cas des aldéhydes aromatiques.

Ces composés possèdent des propriétés qu'explique facilement leur formule. Réduits, ils se transforment en amines secondaires (anilines monosubstituées dans le cas de la β-phénylhydroxylamine) ; cette réduction se fait d'ailleurs sans grande difficulté chez les phényloximes en

(1) BAMBERGER, *Ber.*, t. XXVII, 1894, p. 1556.
(2) BLASKOPF, *Thèse de Bâle*, 1896.
(3) WEITNAUER, *Thèse de Zurich*, 1904.
(4) BECKMANN, *Prakt. Ch.*, t. LVI, 1897, p. 74.

milieu même alcalin; elle est plus délicate, par exemple, chez les benzyloximes substituées, qui peuvent dans certains cas, comme l'ont montré Behrend (1) et Neubauer (2), s'isomériser en présence d'éthylate de sodium par échange des radicaux liés aux groupes CH et N dans la molécule

$$R - CH - NR'.$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$O$$

L'action de l'acide chlorhydrique provoque, comme dans les oximes, séparation de l'aldéhyde et formation du chlorhydrate de l'hydroxylamine substituée.

Comme nous le verrons, les mêmes propriétés pourront se rencontrer chez les dérivés de l'oxyurée, mais ici la grande sensibilité à l'action des réactifs oblige à des précautions particulières; l'action des réducteurs, qui doit se faire en milieu neutre, donnera des urées substituées.

L'action de l'acide chlorhydrique pourra séparer le chlorhydrate de l'oxyurée dans le cas du dérivé acétonique; mais pour les dérivés des aldéhydes l'action se porte sur la molécule même de l'oxyurée, partie dans ce cas plus fragile. Cette analogie de propriétés permet donc de conclure à une analogie de formule.

β. *Action de l'isocyanate de phényle sur les oximes.*

L'action de l'isocyanate de phényle sur les alcools et les amines est bien connue. Cette réaction facile et avantageuse permet d'obtenir des phényluréthanes et des phénylurées substituées, et le parti qui en est tiré pour l'identification des alcools et amines en a rendu l'usage familier à tous les chimistes; aussi a-t-on songé depuis longtemps à examiner son action sur les oximes qu'on peut considérer comme participant des propriétés des amines et des alcools.

(1) Behrend, *Liebig's Ann.*, t. CCLXV, 1891, p. 238.
(2) Neubauer, *Liebig's Ann.*, t. CCXCVIII, 1897, p. 191.

Dès 1889, Goldschmidt, dans un Mémoire important (1), a rendu compte de ses expériences à ce sujet; il a fait agir en solution benzénique de l'isocyanate de phényle sur les oximes; il obtint avec la benzaldoxime α un composé fondant à 135°, à qui, d'après son mode de formation, fut attribuée la formule

$$C^6H^5CH = NO - CONHC^6H^5.$$

Chauffé au-dessus de son point de fusion, ce corps se décompose en anhydride carbonique, eau, benzonitrile et diphénylurée, ce qui correspond bien à ce que l'on pouvait attendre d'après la formule.

Traité par les solutions alcalines aqueuses et bouillantes, il se décompose en aniline et benzaldoxime.

Ce résultat fut généralisé pour d'autres oximes d'aldéhydes et de cétones.

Avec la benzaldoxime β et en solution éthérée, il fut possible d'obtenir un autre composé fondant à 94°, décomposé rapidement (plus vite même que son isomère) par les alcalis en aniline et en benzaldoxime β; enfin l'action d'un peu d'acide chlorhydrique sur une solution benzénique de ce composé amène sa transformation immédiate en l'isomère fondant à 135°.

Ces faits eurent un grand retentissement, car, dès le premier moment, Goldschmidt crut devoir en tirer une preuve péremptoire en faveur de la deuxième hypothèse que nous avons exposée sur la nature des oximes, de l'hypothèse stéréochimique. Il paraissait difficile d'admettre que, si la benzaldoxime β possédait une structure moléculaire différente de celle de l'oxime α et avait la formule

$$C^6H^5CH - NH$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$O$$

(1) GOLDSCHMIDT, *Ber.*, t. XXII, 1889, p. 3101.

qu'on lui donnait, son dérivé pût avoir de pareilles propriétés.

En effet, la formule de ce dérivé carbanilé eût dû être *a priori*

$$C^6H^5CH - N - CONH - C^6H^5,$$
$$\diagdown\diagup$$
$$O$$

formule d'un composé analogue à l'urée et qui pour cela paraissait devoir être relativement stable vis-à-vis des alcalis, au moins à froid, ce qui était loin d'être le cas.

De plus il était encore plus difficile d'admettre cette singulière migration du groupe $CO - NHC^6H^5$ de l'azote à l'oxygène dans l'oxime, sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

Au contraire, en admettant des formules stéréochimiques pour ces composés,

$$\begin{matrix} C^6H^5CH \\ \| \\ NOCONHC^6H^5 \end{matrix} \qquad \text{dérivé } \beta,$$

et

$$\begin{matrix} C^6H^5\text{———}CH \\ \| \\ C^6H^5HNCOON \end{matrix} \qquad \text{dérivé } \alpha,$$

ces propriétés pouvaient être regardées comme non contradictoires avec des faits connus.

Je dois dire que ces deux objections comptent encore parmi les meilleurs arguments donnés en faveur des formules stéréochimiques; cependant elles ne me semblent pas conduire à rejeter complètement la première hypothèse d'une isomérie structurale.

Quelle est en effet leur valeur?

J'ai pu montrer, sur des composés possédant indubitablement la formule

$$C^6H^5CH - N - CONH^2,$$
$$\diagdown\diagup$$
$$O$$

que les solutions alcalines aqueuses ou alcooliques les décomposaient *immédiatement* à froid en cyanate et benzaldoxime α. Tout en tenant compte de la différence qui existe entre les groupements $CONH^2$ et $CONHC^6H^5$, différence qui fait que l'action des alcalis n'est pas absoment semblable dans ces deux genres de composés, il n'y a pas moins, dans ce fait, une forte preuve du peu de stabilité de ces composés vis-à-vis des alcalis.

Quant à l'autre objection faite sur l'invraisemblance de la migration du groupement $CONHC^6H^5$, il est permis de faire observer que le fait d'une telle isomérisation n'est pas absolument isolé. Quelques années plus tard, en effet, Beckmann (1) eut l'occasion d'étudier la ββ-carbanilidobenzylhydroxylamine

$$C^6H^5-CH^2N\begin{matrix}\diagup CONHC^6H^5\\ \diagdown OH\end{matrix},$$

obtenue par action de l'isocyanate de phényle sur la β-benzylhydroxylamine et dont la formule avait été prouvée irréfutablement, ainsi que nous l'avons montré précédemment (2). Il remarqua que, en soumettant une solution benzénique de ce produit à l'action du chlorure de benzoyle, on obtenait une migration du groupement $CONHC^6H^5$ de l'azote à l'oxygène, en même temps que le radical benzoylé se fixait sur l'azote, et l'on aboutissait au composé

$$C^6H^5CH^2N\begin{matrix}\diagup COC^6H^5\\ \diagdown OCONHC^6H^5\end{matrix},$$

dont la formule fut prouvée en faisant sa synthèse d'une autre façon. Comme en bien des cas, dans ce groupe de corps, l'acide chlorhydrique joue le même rôle isomérisant que les chlorures d'acides, il est possible d'admettre qu'il ait pu se produire une migration analogue et celle-ci

(1) BECKMANN, *Prakt. Ch.*, t. LVI, 1897, p. 71.
(2) Page 4.

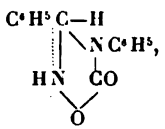
n'aurait plus ce caractère de singularité qu'elle présentait tout d'abord.

Quoi qu'il en soit, ces faits furent soumis à un contrôle rigoureux de la part de Beckmann (1). Ce chimiste montra qu'en opérant à basse température et dans l'éther, on obtenait un troisième produit isomère se décomposant à 74°; ce composé chauffé dans le benzène se transforme dans le composé fondant à 94°, déjà trouvé par Goldschmidt; comme ce dernier corps il se transforme sous l'action du gaz chlorhydrique en α-carbanilidoxime, mais il en diffère en ce que, par la soude diluée, alors que le composé fondant à 94° fournit beaucoup de benzonitrile à côté de benzaldoxime β, le composé fondant à 74° ne fournit guère que de la benzaldoxime β.

Pour expliquer la formation de ce corps, Beckmann a proposé une constitution s'appuyant sur des raisons de stéréoisomérie (2); on peut, je pense, l'expliquer sans cela; la facile formation de nitrile qui existe chez un de ces composés sans se produire chez l'autre semble indiquer que dans celui-là, au moment de l'action de l'alcali, le groupe-

(1) BECKMANN, *Ber.*, t. XXIII, 1890, p. 3319.

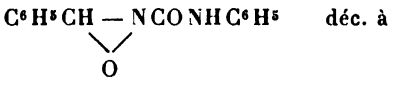
(2) La formule commune serait



l'isomérie se faisant par un groupement différent des radicaux autour de la ligne pointillée.

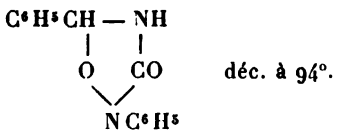
Une formule analogue paraît démontrée dans le cas du produit d'action de l'isocyanate de phényle sur la benzylbenzaldoxime (BECKMANN, *Ber.*, t. XXIII, 1890, p. 3340); néanmoins il ne me paraît guère légitime de tirer de ce fait une conclusion sur la formule des dérivés d'oximes, quand justement, dans la β-benzylbenzaldoxime, l'H lié à l'azote, qui peut jouer un rôle important dans la formation de ces dérivés, a été remplacé par un radical dont l'action est selon toutes probabilités différente.

ment CH — N doit être intéressé dans ses deux membres. Par suite, une formule vraisemblable serait



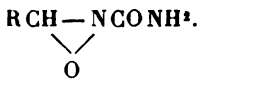
déc. à 74°,

et



déc. à 94°.

Je dois dire que, dans mes recherches sur les carbamidoximes, je n'ai jamais obtenu qu'un seul composé qui possède la formule :



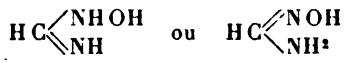
Les propriétés des groupements $CONH^2$ et $CONHC^6H^5$ permettent de s'expliquer cette différence, sans qu'on soit obligé d'admettre une modification profonde dans les molécules de ces types de composés.

Je dirai donc en terminant que, tout en rejetant loin de moi la pensée de nier le rôle que doit certainement jouer la dissymétrie probable de l'azote dans la constitution des corps où il entre, il me semble que le peu de connaissances que nous possédons à ce sujet et le trop petit nombre de cas où les hypothèses faites ont pu se vérifier nous imposent de n'en user qu'avec discrétion dans les formules proposées pour les isomères azotés. Bien que, dans le cas des oximes, on puisse, en s'appuyant sur l'hypothèse stéréochimique, rendre compte d'une façon assez satisfaisante de la plupart des propriétés de ces composés, il ne me paraît pas que de telles formules s'imposent, et je crois que l'étude des carbamidoximes montre qu'en bien des cas on peut s'en affranchir.

COMPLÉMENT.

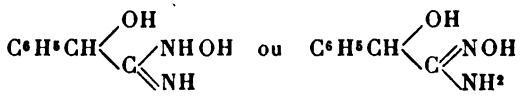
ÉTUDE DE L'ISURÉTINE.

Après avoir étudié l'action de l'oxyurée sur les aldéhydes et cétones, il était intéressant de vérifier si la même propriété se répétait sur des composés analogues; j'ai pris, en particulier, l'isurétine :



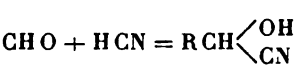
qui était connue depuis les travaux de Lossen (1) et qu'on obtient en solution aqueuse par l'action du cyanure de potassium sur le chlorhydrate d'hydroxylamine, de même que l'oxyurée qui se prépare en faisant réagir ce dernier corps sur le cyanate de potassium.

J'ai étudié son action sur l'aldéhyde benzylique; la réaction est toute différente, la condensation se fait sur le carbone et non sur l'azote et l'on tombe sur le composé :



qui est l'amidoxime de l'acide phénylglycolique, composé obtenu d'une autre façon par Tiemann et ses élèves (2).

Cette réaction est toute semblable à la réaction classique de l'acide cyanhydrique sur les aldéhydes :



Je n'ai pas poursuivi mes recherches sur ce Chapitre qui m'éloignait du sujet principal de ce travail; néan-

(1) LOSSEN et S. CHIFFERDECKER, *Liebig's Ann.*, t. CLXVI, 1873, p. 295.

(2) TIEMANN, *Ber.*, t. XVII, 1884, p. 126.

moins je crois qu'il serait possible d'en tirer quelques conclusions sur la formule des produits de condensation des aldéhydes et de certains composés formiques. Je me propose d'étudier plus tard cette question.

Je diviserai mon travail en trois parties : dans la première j'examinerai l'action de l'oxyurée sur l'aldéhyde benzylique et les propriétés de la benzalcarbamidoxime;

Dans la seconde j'étendrai les résultats ainsi obtenus à quelques aldéhydes et à l'acétone.

Dans la troisième j'examinerai les préparations et l'action sur les aldéhydes de l'oxyuréthane, de l'isurétine et de la diphényloxyurée dissymétrique.

PREMIÈRE PARTIE.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DE LA BENZALCARBAMIDOXIME.

Cette Partie du travail sera divisée en quatre :

Chapitre I. — Préparation pratique et propriétés générales.

Chapitre II. — Action de l'eau.

Chapitre III. — Préparation des dérivés nitrés.

Chapitre IV. — Préparation de la benzalcarbamidoxime à partir de l'oxyurée préparée antérieurement et des oximes.

CHAPITRE I.

Préparation pratique et propriétés générales de la benzalcarbamidoxime.

La préparation directe et préalable des oxyurées étant une opération assez délicate et assez longue, il m'a semblé avantageux de rechercher une méthode plus simple que

celle qui consiste à faire réagir les produits préalablement mis en liberté; j'ai trouvé qu'on pouvait avec grand profit se servir du mélange aqueux générateur des oxyurées pour les faire réagir sur les aldéhydes. C'est toujours de cette méthode que je me suis servi pour la préparation pratique des carbamidoximes.

PRÉPARATION DE LA BENZALCARBAMIDOXIME.

Comme dans le courant de la préparation une portion plus ou moins grande d'oxyurée est décomposée, il est bon d'agir toujours en présence d'un excès de ce composé.

En particulier, on prend 105^{g} de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans 300$^{cm^3}$ d'eau refroidie à — 10° et l'on y ajoute peu à peu, et en agitant, dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin, 300$^{cm^3}$ d'une dissolution aqueuse également glacée, et contenant 120^{g} de cyanate de potassium. La réaction dégage une notable quantité de chaleur; il faut donc opérer lentement, et il est bon de s'arranger de façon que le mélange reste peu coloré et qu'il y nage toujours quelques cristaux de glace.

A cette dissolution d'oxyurée, on ajoute ensuite en une fois 110^{g} d'aldéhyde benzylique et l'on agite. Le mélange devient laiteux, puis il se précipite des aiguilles cristallines qu'on essore. La précipitation peut d'ailleurs se poursuivre durant plusieurs jours, les cristaux formés enrobant une certaine quantité d'aldéhyde qui échappe transitoirement à la réaction.

On lave les cristaux essorés au benzène, puis on les fait cristalliser dans ce dissolvant; assez solubles à chaud, ils sont en effet très peu solubles dans le benzène froid (2^{g} par litre environ). On obtient finalement 120^{g} d'un composé blanc cristallisé en longues aiguilles et fondant

avec un commencement de décomposition à 124°. Le rendement est d'environ 72 pour 100 du rendement théorique calculé à partir de l'aldéhyde employée.

Ce composé est très soluble dans l'alcool bouillant : 10^{cm^3} d'une solution alcoolique, saturée à 78°, en contiennent 58^g; la solubilité est beaucoup moindre à froid; dans 100^{cm^3} d'une solution saturée à 13° il n'y en a plus que 5^g; il est soluble dans la pyridine, l'acétone, l'acide et l'éther acétiques, l'eau chaude, et à peu près insoluble dans l'eau froide et l'éther.

A l'analyse, ce corps se comporte comme ayant une composition correspondant à la formule $C^8H^8O^2N^2$.

La réaction qui lui a donné naissance peut donc être représentée par l'équation :

$$C^6H^5CHO + CO^2N^2H^4 = H^2O + C^8H^8O^2N^2.$$

Analyse :

I. $0^g,2500$ ont donné $0^g,1175$ H^2O et $0^g,5362$ CO^2.
II. $0^g,2450$ » $0^g,1155$ H^2O et $0^g,5253$ CO^2.
III. $0^g,1374$ » 21^{cm^3} N à 21° sous 751^{mm}.

Soit en centièmes :

	Calculé pour $C^8H^8O^2N^2$.	Trouvé. I.	II.	III.
H.....	4,88	5,23	5,23	»
C.....	58,53	58,50	58,48	»
N.....	17,07	»	»	17,08

Cryoscopie. — Le dissolvant employé a été l'acide acétique.

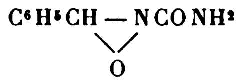
Acide employé..... $39^g,42$
Matière..... $1^g,561$
Abaissement..... $0°,89$

	Calculé.	Trouvé.
M.....	164	173

Comme ce composé dérive de l'oxyurée, dont la formule probable est, comme nous l'avons indiqué :

$$CO\left\langle\begin{array}{l}NHOH\\ NH^2\end{array}\right. ,$$

et que quelques propriétés caractéristiques des oxyurées, coloration par le perchlorure de fer, pouvoir réducteur accentué, etc. cessent de se retrouver en lui, je lui ai assigné la formule développée :



qui paraît s'accorder, comme on le verra, avec ses réactions; c'est une *benzalcarbamidoxime*.

Remarque I. — Cette réaction, théoriquement fort simple, est en réalité plus complexe; on trouve, en effet, qu'en employant des réactifs tout à fait purs les rendements deviennent peu satisfaisants, surtout dans le cas des aldéhydes anisique et cinnamique; en tout cas, ils sont fort irréguliers. Au contraire, en ajoutant une petite quantité d'acide azotique après l'aldéhyde, j'ai toujours eu de bons rendements.

Ayant voulu voir si d'autres acides ne produisaient pas un effet analogue, j'ai fait l'essai suivant : $14^g,5$ de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans 100^{cm^3} d'eau glacée ont été mélangés, avec les précautions indiquées, à 100^{cm^3} d'eau glacée contenant 17^g de cyanate de potassium; puis le mélange a été réparti également entre quatre récipients contenant chacun 5^g de benzaldéhyde; on a ensuite ajouté immédiatement, à raison de 1^{cm^3} à chacun, au deuxième de l'acide chlorhydrique, au troisième de l'acide azotique et au quatrième de l'acide acétique. Au bout de quelques heures on a essoré, séché et pesé les

précipités; on a eu :

	g
1er	4,5
2e	3
3e	5
4e	2

On voit d'après cela que l'acide azotique favorise la réaction, tandis que les autres acides semblent avoir une influence tout au moins désavantageuse.

Remarque II. — Comme la formation de l'oxyurée n'est pas, semble-t-il, instantanée à partir de ses éléments, on peut se demander s'il ne serait pas avantageux de n'ajouter l'aldéhyde qu'au bout de quelques heures dans le mélange refroidi. L'expérience a prouvé le contraire, ce qui s'explique par la décomposition sensible, même à froid, ou l'isomérisation de l'oxyurée en solution aqueuse.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LA BENZALCARBAMIDOXIME.

La benzalcarbamidoxime, qui fond à 124°, commence dès cette température à se décomposer avec émission de bulles gazeuses, et cette décomposition s'accélère rapidement quand la température s'élève. J'ai soumis ce corps aux conditions suivantes :

5g ont été placés dans un matras et celui-ci plongé dans un bain de paraffine porté à 150°, il s'est fait une brusque décomposition avec émission d'un gaz formé en majeure partie d'anhydride carbonique précipitant l'eau de baryte; en même temps le contenu du matras se liquéfie presque entièrement; on extrait ce liquide à l'éther et la portion insoluble est reconnue comme formée de produits de destruction de l'urée, donnant la réaction du biuret avec une dissolution alcaline d'un sel de cuivre et contenant du carbonate d'ammoniaque.

La solution éthérée, séchée et évaporée sous basse

pression, donne à la distillation (sous 25^{mm} de mercure) 2$^{cm^3}$ d'un liquide passant entre 85° et 110°, et une deuxième portion (1$^{cm^3}$) passant à 126°; ce dernier liquide s'est pris en masse par introduction d'un germe de benzaldoxime z et il est constitué par ce composé.

La première portion contient de l'oxime dont on se débarrasse en la précipitant par le gaz chlorhydrique; il reste un liquide qui passe à la distillation vers 87° sous 26^{mm} et qui est constitué par du benzonitrile, ainsi que le montre une cryoscopie.

Cryoscopie. — Le dissolvant employé est l'acide acétique :

Acide.....	16^g,53
Matière.....	0^g,2295
Abaissement.....	0°,512

	Calculé.	Trouvé.
Poids moléculaire.....	103	106

La réaction peut se représenter par l'équation :

$$C^6H^5CH\underset{O}{\diagdown\diagup}NCONH^2 = HNCO + C^6H^5CH=NOH \text{ oxime}$$

$$= HNCO + H^2O + C^6H^5CN \text{ nitrile};$$

quant à l'acide cyanique, il est détruit dans ces conditions et l'on n'obtient que les produits de sa décomposition.

ACTION DES RÉACTIFS.

Action de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse.

10^g de benzalcarbamidoxime placés dans un matras sont additionnés de 50$^{cm^3}$ d'acide chlorhydrique à 23° B. et agités. La réaction est presque immédiate; il se produit une vive effervescence avec un dégagement tumultueux de gaz, en même temps que la température du mélange s'élève fortement; on refroidit le matras dans l'eau pour

éviter l'entraînement du nitrile formé, dont l'odeur est très perceptible. Au bout d'environ 2 minutes, la réaction est terminée; il se dépose un produit blanc qui est du chlorure d'ammonium.

On étend d'eau pour dissoudre le solide précipité et l'on extrait immédiatement à l'éther. La solution éthérée, séchée sur le sulfate de soude sec, est débarrassée au bain-marie de l'éther, puis distillée; il passe alors, à 187°-188° sous 760^{mm} ou à 72° sous 14^{mm}, un composé qui forme la presque totalité du résidu et qui est du *benzonitrile*.

J'ai cherché l'action d'une solution plus étendue de l'acide; cette action est la même, mais elle est plus lente et elle n'a lieu qu'à une température d'autant plus élevée que l'acide est plus étendu. Avec l'acide chlorhydrique à 23° B. étendu de son volume d'eau, la réaction a lieu à 40°; en diluant trois fois, il faut atteindre 90°, la réaction a été alors très régulière; aussi me suis-je adressé à ce cas pour reconnaître la nature des produits gazeux qui prennent naissance.

Examen des gaz. — J'ai reconnu d'abord qu'il ne se dégageait pas de quantités sérieuses de gaz non absorbable par la potasse : 8^{g} de benzalcarbamidoxime, placés dans un ballon avec 60$^{cm^3}$ d'eau et 20$^{cm^3}$ d'acide chlorhydrique, et chauffés au bain-marie, l'appareil étant rempli d'anhydride carbonique, n'ont donné après la fin de la réaction que 6$^{cm^3}$ d'un gaz non absorbable par les alcalis et qui paraît être en grande partie de l'air resté dans l'appareil producteur de gaz carbonique. D'ailleurs, les gaz absorbés sont de l'anhydride carbonique et un peu de gaz chlorhydrique, comme le montrent les réactions des solutions absorbantes.

J'ai cherché ensuite la quantité de gaz carbonique dégagé et pour cela j'ai fait l'expérience suivante :

3^{g},14 de benzalcarbamidoxime ont été placés dans un

matras muni d'un bouchon à trois trous par lesquels passaient :

1° Un tube plongeant jusqu'au fond et amenant de l'air purgé de gaz carbonique;

2° Un tube à brome permettant de verser l'acide chlorhydrique;

3° Un tube de sortie venant déboucher successivement :

α. Dans un tube de Liebig rempli d'eau et destiné à absorber l'acide chlorhydrique (1) entraîné;

β. Puis dans un appareil desséchant à ponce sulfurique;

γ. Enfin dans un tube de Liebig rempli d'une solution concentrée de potasse, suivi d'un tube à chaux sodée semblable à l'appareil employé dans l'analyse organique élémentaire.

On a versé l'acide sur le dérivé et, en chauffant, la réaction s'est poursuivie d'une façon régulière. A la fin, on a fait passer pendant 3 heures un courant d'air pour chasser l'anhydride carbonique et l'on a pesé les tubes absorbants (γ) qui ont présenté une augmentation de poids de $0^g,674$, soit 27,2 pour 100 d'anhydride carbonique.

L'équation

$$C^8H^8O^2N^4 + HCl = CO^2 + NH^4Cl + C^6H^5CN$$

demanderait 26,8 pour 100.

Examen du précipité solide. — Le corps blanc cristallisé qui précipite dans l'action de l'acide chlorhydrique concentré est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool

(1) Je me suis assuré que tout l'acide était absorbé en employant, au lieu d'eau, une dissolution azotique d'azotate d'argent; les résultats ont été identiques; j'ai constaté que la quantité d'acide chlorhydrique entraîné en même temps que le gaz carbonique est toujours très faible.

et l'éther; il a les réactions du chlorure d'ammonium; on l'a identifié en outre en dosant le chlore qu'il contient.

Dosage du chlore. — Le dosage a été fait en employant la méthode au sulfocyanate; la dissolution d'azotate d'argent employée est une solution normale.

$0^g,2590$ correspondent à $4^{cm^3},832$ de la solution.

	Calculé.	Trouvé.
Cl pour 100.....	66,2	66,1

Examen du liquide extrait à l'éther. — Le liquide qui passe à 187°-188° est un composé incolore, mobile, possédant une odeur très forte et piquante d'amandes amères, différente de l'odeur fruitée de la benzaldéhyde. Soumis à l'analyse, il m'a donné des résultats correspondant à la composition du benzonitrile.

Dosage d'azote. — $0^g,2107$ donnent $24^{cm^3},8$ d'azote à 21° sous 762^{mm}.

D'où en centièmes :

	Calculé pour C^7H^5N.	Trouvé.
N.....	13,56	13,35

Pour achever de l'identifier, je l'ai saponifié à chaud avec de la potasse à 15 pour 100, il s'est produit un dégagement abondant d'ammoniaque, et j'ai finalement obtenu en acidulant des cristaux blancs d'acide benzoïque fondant à 121° et donnant avec le chlorure ferrique en solution ammoniacale un précipité rose chair caractéristique; j'ai en outre, en en faisant la combustion, obtenu des résultats concordant avec la composition de l'acide benzoïque. (C pour 100 trouvé 68,31, calculé 68,86 et H pour 100 trouvé 5,23, calculé 4,92.)

Le rendement en nitrile est d'ailleurs presque théorique; de plus on obtient de cette façon du benzonitrile presque pur.

Action de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique.

10^{g} de benzalcarbamidoxime mis à dissoudre dans 200$^{cm^3}$ d'alcool à 96° ont été saturés par du gaz chlorhydrique sec. Il s'est formé dès les premiers moments un précipité qui a lentement augmenté et qui, essoré, a été reconnu comme étant du *chlorure d'ammonium ;* il en a les propriétés chimiques, et l'on a achevé son identification en dosant le chlore qu'il contenait.

Dosage de chlore. — Le dosage a été fait par le procédé au sulfocyanate :

0^{g},2583 correspondent à 4$^{cm^3}$,79 de la solution d'argent normale.

	Calculé.	Trouvé.
Cl pour 100.....	66,2	65,8

Le liquide qui a été séparé est alors évaporé au bain-marie, en opérant sous basse pression à une température du bain ne dépassant pas 60° jusqu'à dépôt de cristaux.

On ajoute alors un excès d'éther et il se précipite un corps blanc cristallisé en prismes très réfringents. Ce corps se décompose avec une vive émission de gaz à 125°-126° en donnant un liquide qui se concrète ensuite et qui fond à son tour à 128°.

Ce composé n'a pu être obtenu à l'état de pureté; il perd en effet facilement de l'acide chlorhydrique et d'autant plus que la température est plus élevée; aussi sa préparation l'a-t-elle livré déjà un peu décomposé. C'est un chlorhydrate de benzamide, qui paraît identique à celui préparé antérieurement par Dessaignes (1) et auquel la formule

$$C^6H^5CONH^2HCl$$

(1) Dessaignes, *Ann. de Phys. et de Chim.*, 3e série, t. XXXII, 1852, p. 147.

avait été donnée, bien que les analyses eussent toujours présenté un déficit de chlore.

Pinner et Klein (1) l'ont également préparé par action de l'acide chlorhydrique sur un mélange de benzonitrile et d'acide acétique étendu. Ils ont également trouvé à l'analyse trop peu de chlore (21,34 pour 100 au lieu de 22,56).

Le composé que j'ai analysé m'a donné des résultats encore plus mauvais.

Dosage de chlore. — Le dosage a été fait par la méthode au sulfocyanate.

I. $0^g,2578$ correspondent à $1^{cm^3},489$ de liqueur argentique
II. $0^g,2526$ » $1^{cm^3},46$ » »

D'où en centièmes :

	Calculé pour C^7H^8ONCl.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
Cl.....	22,56	20,55	20,42

Vingt-quatre heures après, le même corps a été encore analysé :

Dosage de chlore. — $0^g,1973$ correspondent à $1^{cm^3},425$ de liqueur argentique.

D'où en centièmes :

	Calculé.	Trouvé.
Cl.....	22,56	20,24

Il y a donc perte continuelle d'acide chlorhydrique. Pour identifier ce corps on a mis en liberté la benzamide.

PRÉPARATION DE LA BENZAMIDE. — Une certaine quantité de chlorhydrate dissous dans l'eau a été neutralisée par la soude en présence de phtaléine ; le mélange a été ensuite extrait à l'éther. La solution éthérée, séchée sur du sul-

(1) PINNER et KLEIN, *Ber.*, t. XI, 1878, p. 10.

fate de soude, a été lentement évaporée, et a abandonné un corps blanc bien cristallisé et fondant à 128°; c'est la *benzamide*.

Ce corps a été analysé après cristallisation dans le benzène.

Analyse :

I. $0^g,2388$ ont donné $0^g,1280$ H^2O et $0^g,6057$ CO^2
II. $0^g,2479$ » $24^{cm^3},9$ d'azote à 18° sous 765^{mm}

D'où en centièmes :

	Calculé. pour C^7H^7ON.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
H.....	5,78	5,95	»
C.....	69,42	69,18	»
N.....	11,57	»	11,60

Ces résultats montrent que la réaction a eu lieu suivant l'équation

$$C^6H^5O^2N^2 + 2HCl + H^2O = C^6H^5CONH^2HCl + CO^2 + NH^4Cl.$$

Les rendements obtenus sont fort bons.

Dans l'alcool absolu, les résultats ne présentent aucune particularité, tout se passe comme dans l'alcool à 96°.

Remarque. — Ces résultats sont faciles à expliquer en s'appuyant sur la formule développée donnée à ce genre de composé.

On peut admettre que, dans une première phase, il y a fixation d'acide chlorhydrique sur l'oxygène, d'une façon analogue à ce qui se passe pour les oxydes d'éthylène, pour donner le composé de formule :

$$C^6H^5\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{N}} - CONH^2$$

en même temps le groupement amidé est saponifié et l'on obtient, après départ d'anhydride carbonique, le com-

posé

$$C^6H^5CH - NH$$
$$\quad\;|\quad\;|$$
$$\quad OH \quad Cl$$

qui est le chlorure peu stable de l'amide, lequel par départ d'acide chlorhydrique donne l'amide elle-même :

$$C^6H^5C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagdown NH\\ \diagdown\!\!\diagup OH\end{matrix} \text{ ou } C^6H^5CONH^2.$$

Dans tous les cas, la formation du chlorure d'amide par l'action de l'acide chlorhydrique rend peu plausible l'hypothèse que le dérivé serait de la forme :

$$C^6H^5CH = NOCONH^2.$$

ACTIONS RÉDUCTRICES.

On ne pouvait songer à soumettre le dérivé à des mélanges réducteurs alcalins, à cause de l'action presque immédiate que, comme nous le verrons plus loin, produisent sur lui les alcalis.

Je me suis d'abord adressé aux réducteurs acides, poudre de zinc et acide acétique, puis chlorhydrique, qui ne m'ont donné que des résultats incertains ou nuls. J'ai alors songé aux réducteurs agissant en solution neutre et en particulier à l'amalgame d'aluminium.

3^g d'aluminium en feuilles, découpés après laminage en minces lanières (1), ont été d'abord décapés à l'éther, puis avec une solution de potasse à 10 pour 100 jusqu'à dégagement gazeux notable, ensuite bien lavés à l'eau. Le métal est alors amalgamé à froid par une solution d. chlorure mercurique à 1 pour 100 environ. Le premier dépôt de mercure est généralement de couleur noirâtre et pulvérulent et l'amalgame formé est peu actif; aussi est-il bon de repasser une deuxième fois le métal dans la po-

(1) Il est bon d'essayer préalablement le métal, car, suivant les échantillons, on obtient des résultats assez variables.

tasse puis dans le chlorure et de recommencer cette opération jusqu'à ce que l'on obtienne des feuilles à surface bien brillante. On lave rapidement les fragments métalliques et on les recouvre d'une solution de 10^g de benzalcarbamidoxime dans 200^{cm^3} d'alcool.

Le matras contenant le mélange est gardé 48 heures à 18°; la réaction se produit très lentement avec un faible dégagement gazeux et formation de flocons grisâtres d'alumine. Au bout de ce temps, le mélange, qui dégageait une forte odeur ammoniacale, a été essoré; le résidu d'alumine fut repris par un peu d'alcool bouillant qui fut réuni au liquide essoré; celui-ci a été ensuite évaporé sous basse pression au bain-marie à une température inférieure à 70°; il est finalement resté un composé blanc qui a été cristallisé dans le benzène bouillant, en aiguilles fondant à 145°-146°.

Le rendement a d'ailleurs été faible ($1^g,5$ environ). Quant à l'alcool distillé, il sentait une forte odeur d'ammoniaque.

Le composé solide a été reconnu identique à la benzylurée déjà préparée par Cannizzaro (1), par action du chlorure de benzylamine sur le cyanate de potassium alcoolique. Pour achever de l'identifier, je l'ai soumis à l'analyse.

Analyse :

I. $0^g,2141$ donnent $0^g,1331$ H^2O et $0^g,4976$ CO^2
II. $0^g,1700$ » $27^{cm^3},5$ d'azote à 19° sous 753^{mm}

D'où en centièmes :

	Calculé pour $C^8H^{10}ON^2$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
H.....	6,67	6,91	»
C.....	64,00	63,39	»
N.....	18,66	»	18,79

(1) CANNIZZARO, *Ber.*, t. IV, 1871, p. 412.

La réaction qui lui a donné naissance est représentée par l'équation suivante :

$$C^8H^8O^2N^2 + 2H^2 = H^2O + C^6H^5CH^2NHCONH^2.$$

En même temps il peut y avoir destruction du composé pour donner de l'ammoniaque et des amines dont on perçoit l'odeur.

REMARQUE. — La production de benzylurée en présence d'amalgame d'aluminium, réactif peu susceptible de produire des isomérisations, semble indiquer que dans le dérivé primitif il doit se trouver une chaîne

$$C^6H^5\underset{|}{C}H - \underset{|}{N} - \underset{||}{C} - N =$$

et par suite la seule formule qui puisse être admise pour le dérivé de condensation est celle qui a été proposée ou :

$$C^6H^5\underset{|}{C}H - O - \underset{|}{N}H$$
$$\underset{|}{N}H \text{ ——— } CO;$$

mais, dans ce dernier cas, la formation du chlorure d'amide serait difficilement explicable.

On aurait peut-être pu conclure à une formule :

$$C^6H^5CH = NCONH(OH);$$

mais, outre l'impossibilité de concilier cette formule avec les réactions que produit l'acide chlorhydrique, nous devrions nous trouver en présence d'un corps jouissant de fortes propriétés réductrices, comme en possède l'oxyurée elle-même; or tel n'est pas le cas. En particulier la liqueur de Fehling qui agit à froid sur les oxyurées ne donne rien à la température ordinaire sur le dérivé benzylique. De même le chlorure ferrique, qui présentait des colorations si nettes avec les oxyurées, ne donne rien avec ce dérivé.

ACTION DES BASES.

J'ai étudié particulièrement l'action de la potasse en solution aqueuse et alcoolique, puis accessoirement l'action de la soude, de l'éthylate de sodium et de la baryte. Dans tous les cas le résultat de l'action a été le même.

(α) *Action de la potasse en solution aqueuse.*

3ᵍ de potasse pure ont été dissous dans 100$^{cm^3}$ d'eau et l'on y a ajouté 8ᵍ de benzalcarbamidoxime. Le mélange, resté pendant 36 heures en contact à 18°, s'est transformé peu à peu. La carbamidoxime en suspension s'est liquéfiée et, lorsque la transformation a été totale, le mélange fut extrait à l'éther de façon à dissoudre la portion huileuse résultante.

La solution éthérée, séchée sur le sulfate de soude, fut évaporée à froid dans un courant d'air; il est resté une huile soluble dans l'éther et le benzène (¹). Sa solution éthérée donne, sous l'action de l'acide chlorhydrique sec, un précipité blanc cristallin qui, séché, a été reconnu être du *chlorhydrate de benzaldoxime* β, grâce à un dosage de chlore.

Dosage de chlore. — 0ᵍ,2134 correspondent à 1$^{cm^3}$,357 de liqueur normale argentique.

D'où en centièmes :

	Calculé.	Trouvé.
Cl.....	22,54	22,57

L'huile obtenue est de la benzaldoxime α qu'on a achevé d'identifier en la faisant distiller; on obtient un liquide

(¹) Dans une expérience isolée, j'ai obtenu à côté de cette huile un composé cristallisé fondant assez mal vers 120°. Des résultats d'un examen trop superficiel, j'avais conclu que c'était de la β-benzaldoxime; en réalité c'était probablement un peu de composé primitif inaltéré (voir *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 434 et 616).

qui passe de 118°-120° sous 14^{mm}-15^{mm} et qui cristallise sous l'action d'un refroidissement énergique, en un solide fondant vers 30°, soluble dans le benzène et donnant un précipité avec une solution d'éthylate de sodium dans l'alcool absolu.

Les eaux mères, après extraction à l'éther, ont donné avec le chlorure ferrique et une dissolution de chlorhydrate d'hydroxylamine une forte coloration bleue, ce qui indiquait la présence de cyanate de potassium.

Pour l'isoler, on a précipité d'abord les carbonates, résultant de l'hydrolyse du cyanate, par l'azotate de baryum; on a filtré, et le liquide filtré a laissé déposer, par addition d'azotate de plomb, un précipité blanc cristallisé en aiguilles feutrées, qui est du cyanate de plomb ainsi que l'a montré l'analyse.

Dosage de plomb. — 0^g,7305 traités par H^2SO^4 ont donné 0^g,7545 $PbSO^4$.

D'où, en centièmes :

	Calculé.	Trouvé.
Pb.....	71,11	70,54

La réaction a donc dû se produire suivant l'équation :

$$C^8H^8O^2N^2 + KOH = KNCO + H^2O + C^6H^5CH = NOH.$$

Remarque. — L'expérience a été reprise en présence d'un fort excès de potasse; on a placé 8^g de benzalcarbamidoxime dans 100$^{cm^3}$ de potasse à 20 pour 100; la réaction a duré une demi-heure environ, tout étant alors dissous.

Le produit de la réaction a été ensuite saturé par un courant de gaz carbonique et il s'est séparé une huile, qui fut extraite à l'éther et qui, en solution dans ce réactif, a donné, sous l'action de l'acide chlorhydrique sec, des paillettes de chlorhydrate de benzaldoxime β fondant vers 60°; quant à l'huile, elle distille vers 125° sous 20^{mm} de pression; c'est donc de la benzaldoxime α.

§ 4. — *Préparation et propriétés du benzaldoxime*

Les résultats obtenus en opérant dans l'alcool méthylique à 50 centièmes de l'alcool presque absolu ont été identiques : j'ai donc généralement opéré avec l'alcool à 50°.

A une dissolution de 3ᵍ de potasse dans 50ᶜᶜ d'alcool on a mêlé à 30° 15ᶜᶜ d'alcool ayant dissous 5ᵍ de benzaldoxime. Il s'est produit immédiatement un trouble, puis un dépôt blanc qu'on a essoré au bout d'une heure. La solution filtrée a été évaporée sous pression réduite à une température inférieure à 60°. Il est resté une huile qui, reprise par l'éther, a donné, sous l'action de l'acide chlorhydrique gazeux, un précipité de *chlorhydrate de benzaldoxime* fondant vers 90°.

Cette base donne, par l'éthylate de sodium en solution dans l'alcool absolu, un précipité cristallin qui reste facilement en sursaturation. On a donc de la *benzaldoxime*. Presque toute l'huile a d'ailleurs pu distiller à 125°, sous 20ᵐᵐ, et le liquide recueilli a en outre cristallisé sous l'influence d'un germe en un solide fondant vers 34°.

Pour achever d'identifier ce corps cristallin, soumis à l'analyse :

Dosage d'azote. — 0ᵍ,1951 donnent 23ᶜᶜ,8 d'azote à 11° sous 720ᵐᵐ.

D'où, en centièmes :

	Calculé pour C⁷H⁷ON	Trouvé.
N.....	11,57	11,54

Le solide blanc séparé par essorage a été immédiatement séché à l'étuve. Il est très soluble dans l'eau et donne, avec les dissolutions mélangées de chlorhydrate d'hydroxylamine et de chlorure ferrique, la coloration bleue de l'oxyurée. C'est donc du *cyanure de potassium*.

Il a été identifié, en outre, par l'analyse :

Dosage de potassium. — $0^g,5784$ donnent par l'acide chlorhydrique $0^g,5314$ KCl.

D'où, en centièmes :

	Calculé pour KNCO.	Trouvé.
K.....	48,22	48,21

On a achevé l'identification de ce sel en le transformant en urée par la méthode de Wöhler.

De ces expériences, il faut conclure que la réaction doit en solution alcoolique être représentée par la même équation qu'en solution aqueuse.

REMARQUE. — Si l'on admet pour la benzalcarbamidoxime la formule que nous lui avons attribuée :

$$C^6H^5CH-NCONH^2,$$
$$\quad\quad\diagdown\diagup$$
$$\quad\quad O$$

il semblerait que le composé mis en liberté par la potasse en même temps que l'acide cyanique dût avoir la formule :

$$C^6H^5CH-NH,$$
$$\quad\quad\diagdown\diagup$$
$$\quad\quad O$$

formule proposée pour la benzaldoxime β. Or, j'ai toujours eu dans cette préparation de la benzaldoxime α, à laquelle on attribue généralement la formule :

$$C^6H^5CH=NOH.$$

Il faut donc admettre ou que la réaction est plus compliquée qu'il ne semblait dès l'abord, ou que dans le courant de la réaction il s'est fait une isomérisation.

Dans ce dernier cas quel en eût été le facteur?

On sait que les bases ne produisent aucun changement isomérique dans les oximes et que seuls les acides sont des facteurs de transformation; il était donc peu vraisemblable

a priori que la base elle-même eût été la cause d'un tel changement.

On pouvait, au contraire, soupçonner, bien qu'avec peu de vraisemblance, soit le cyanate formé, soit le carbonate qui pouvait souiller la base ou prendre naissance par hydrolyse du cyanate.

Il me paraît que le carbonate doit être mis hors de cause, et qu'en tout cas, s'il y a isomérisation, elle doit être extrêmement rapide, le simple mélange des solutions alcooliques de carbamidoxime et de potasse donnant *immédiatement* lieu à un précipité de cyanate et à formation d'oxime.

Quoi qu'il en soit, si un produit susceptible de provoquer une transformation se trouvait parmi les corps réagissants, on pouvait, en modifiant la nature de la base, espérer voir disparaître ou s'atténuer cette action. J'ai donc essayé d'autres bases sur la benzalcarbamidoxime.

γ. *Action de la soude alcoolique.*

1^{g},3 de benzalcarbamidoxime dissous dans 200$^{cm^3}$ d'alcool à 96° ont été additionnés de 50$^{cm^3}$ d'alcool à 96° ayant dissous 1^{g},8 de sodium. Il s'est fait un précipité que l'on a essoré; c'est du cyanate de sodium. Le liquide, évaporé à basse température, a laissé une huile jaune claire, soluble dans la potasse, d'où l'a précipitée l'anhydride carbonique, soluble dans l'éther, en donnant une dissolution d'où l'acide chlorhydrique gazeux précipite à l'état cristallisé du chlorhydrate de benzaldoxime β fondant vers 65°. Enfin cette huile distille à 121° sous 16^{mm}, c'est de la *benzaldoxime* α.

δ. *Action de l'éthylate de sodium.*

Le mode opératoire a été le même que précédemment, sauf que l'on a opéré dans l'alcool absolu. Il s'est formé

assez lentement un précipité de cyanate de soude qu'on a identifié par l'analyse et l'on a eu, après évaporation de l'alcool, de la benzaldoxime α, se concrétant sous l'influence d'un germe en cristaux fondant vers 33° qui furent analysés.

Dosage d'azote. — 0ᵍ,2644 donnent 26$^{cm^3}$,6 d'azote à 15° sous 763^{mm}.

D'où, en centièmes :

	Calculé pour C^7H^7ON.	Trouvé.
N.....	11,57	11,75

On peut donc conclure de ces expériences que le carbonate qui pouvait souiller les bases employées n'a pas d'influence dans la réaction.

Pour achever de le montrer, j'ai également employé la baryte.

ε. *Action de la baryte en solution aqueuse.*

Une dissolution de 9ᵍ,5 de baryte dans l'eau, complètement débarrassée de carbonate de baryum, a été additionnée de 8ᵍ,5 de carbamidoxime.

Au bout de 10 jours de repos à 27° on a extrait à l'éther la liqueur qui contenait d'ailleurs peu de carbonate. Après évaporation de l'éther, on a eu de la benzaldoxime α. Pour l'eau mère, elle contenait du cyanate de baryum donnant une coloration bleue avec les dissolutions mélangées de chlorure ferrique et de chlorhydrate d'hydroxylamine et de plus s'hydrolysant dans l'eau en ammoniaque et carbonate de baryum.

D'après les résultats de ces multiples essais, une isomérisation paraît fort peu vraisemblable ; il nous faut donc admettre un processus plus compliqué qu'il ne semblait dès l'abord.

On peut supposer, en particulier, que, dans un premier

stade de réaction, la potasse porte son action sur l'oxygène du groupement $CH-N$ de façon à donner naissance à un

composé :

$$C^6H^5CH-NCONH^2,$$
$$\quad\quad|\quad\quad|$$
$$\quad OK\quad OH$$

et que ce composé peu stable se détruit immédiatement en donnant l'oxime, de l'eau et du cyanate de potassium. Cette interprétation serait en quelques points analogue à celle qui nous a permis d'expliquer l'action de l'acide chlorhydrique. D'ailleurs, la formation d'un corps de formule $C^6H^4\begin{matrix}CH\\O\end{matrix}\!\!>\!N$, qui s'obtient, comme on le verra plus tard, sous l'action de la potasse sur la salicylalcarbamidoxime, paraît militer en faveur de cette hypothèse.

Il est à remarquer que cette complication de réaction n'a plus lieu, quand, au lieu du groupement $CONH^2$, on a dans la molécule un groupement $CONHC^6H^5$, l'action de la potasse amène simplement un départ d'isocyanate de phényle et l'on tombe sur les oximes β ou α suivant les corps d'où l'on était parti.

(*A suivre.*)

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XII (8e SÉRIE).

Pages.

Action de l'éther oxalacétique sur les aldéhydes en présence de l'ammoniaque et des amines primaires. Nouvelle réaction générale des aldéhydes; par MM. L.-J. SIMON et A. CONDUCHÉ 5

Recherches sur les composés uraneux; par M. A. COLANI .. 59

Recherches sur les propriétés optiques des solutions et des corps dissous; par M. C. CHÉNEVEAU 145

Recherches sur les sulfures et les sulfures doubles; par M. ALFRED DITTE 229

Sur les procédés employés au XVIe siècle pour obtenir des dépôts métalliques sur les poteries, d'après le manuscrit de Piccolpassi (1548); par M. L. FRANCHET 277

Recherches sur les propriétés optiques des solutions et des corps dissous; par M. C. CHÉNEVEAU 289

La méthode chronométrique appliquée à l'analyse quantitative; par M. GEORGES DENIGÈS 394

Sur des produits de condensation des éthers mésoxalique et oxylacétique avec les éthers cyanacétiques; par M. CH. SCHMITT 406

Sur les sulfates verts de chrome; par M. ALBERT COLSON ... 433

Pages.

Contribution à l'étude des hydrures d'anthracène et de leurs dérivés; par M. MARCEL GODCHOT..... 468

Contribution à l'étude des oxyurées et des carbamidoximes; par M. A. CONDUCHÉ..... 533

Table des matières du Tome XII de la 8e série..... 575

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XII DE LA 8e SÉRIE.

Le Gérant : GAUTHIER-VILLARS.

39191 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.

8me SÉRIE. DÉCEMBRE 1907.

ANNALES

GENER L LIBR
UNIV OF
DEC 2

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

MASCART, HALLER.

HUITIÈME SÉRIE.

T. XII. — DÉCEMBRE 1907.

PARIS,

MASSON ET Cie, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

Boulevard Saint-Germain, 120.

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1907

Ce Recueil paraît tous les mois.

Les **ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE** forment depuis la *quatrième série* (1864) des séries décennales.

Il est fait, pour chaque série, une *Table analytique* spéciale.

La *huitième Série* a commencé avec l'année 1904.

CONDITIONS DE LA SOUSCRIPTION.

Les **Annales de Chimie et de Physique** paraissent le *premier* de chaque mois avec planches gravées sur cuivre et figures intercalées dans le texte.

Elles forment chaque année 3 volumes in-8°.

L'abonnement ne se fait que pour l'année entière.

Paris	30 fr.
France et Algérie	34
Union postale	36
Autres pays ne faisant pas partie de l'Union postale, selon les tarifs.	

PRIX DES COLLECTIONS.

1re Série (1789-1815), 2e Série (1816-1840) (*rares*). L'Éditeur en possède quelques exemplaires pour lesquels il traite de gré à gré.

3e Série (1841-1863) *avec les Tables*	400 fr.
4e Série (1864-1873) *avec la Table*	308
5e Série (1874-1883) *avec la Table*	310
6e Série (1884-1893) *avec la Table*	310
7e Série (1894-1903) *avec la Table*	310

AVIS IMPORTANT.

Par suite d'un accord intervenu entre la *Commission des Annales de Chimie* et les Éditeurs, MM. Masson et Cie mettent à la disposition des savants, des Bibliothèques et autres Établissements publics, quelques exemplaires de la QUATRIÈME et de la CINQUIÈME SÉRIE, prises ensemble, au prix de *quatre cents francs*, Tables comprises (au lieu de 618fr, achetées séparément).

« IL N'EST VENDU SÉPARÉMENT AUCUN VOLUME OU ANNÉE DES SÉRIES ANTÉRIEURES A LA SIXIEME. » La sixième et la septième series sont vendues par années séparées, au prix de 30 francs par annee.

Prix des Tables vendues séparément :

3e Serie, 2e volume seulement (tomes XXXI à LXIX)	10 fr.
4e Serie, 1 volume	8
5e Serie, 1 volume	10
6e Serie, 1 volume	10
7e Serie, 1 volume	(*Sous presse.*)

Les auteurs des Mémoires reçoivent gratuitement 50 tirages à part avec la pagination des ANNALES. Ils ne peuvent faire tirer un plus grand nombre, même a leurs frais, s lorsqu'il s'agit de thèse. En aucun cas, les tirages à part peuvent être mis dans le commerce.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS,
120, Boulevard Saint-Germain. — PARIS (6e).

LE RADIUM

JOURNAL DE PHYSIQUE

a publié, dans le numéro du 15 octobre 1907 :

LE

SPECTRE-ÉTALON DE CHLORURE DE RADIUM PUR

établi pour la première fois par **Madame Curie.**

Ce numéro contient le Mémoire de Madame CURIE :

SUR LA DÉTERMINATION DU POIDS ATOMIQUE DU RADIUM.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS.

QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55, A PARIS.

CHAPPUIS (J.), Agrégé, Docteur ès Sciences, Professeur de Physique générale à l'École Centrale des Arts et Manufactures, et **BERGET** (A.), Docteur ès Sciences, attaché au Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne. — **Cours de Physique**, *à l'usage des candidats aux Écoles spéciales*. Un beau volume grand in-8 (25 × 16) de IV-697 pages, avec 465 fig.; 1898.

Broché..... 14 fr. | Relié (cuir souple).. 17 fr.

FISCHER (**Emil**), Professeur à l'Université de Berlin. — **Guide de préparations organiques a l'usage des étudiants**. Traduction autorisée d'après la 7e édition allemande, par H. DECKER et G. DUNANT. In-16 (19 × 12) de XX-110 pages avec 19 figures; 1907..... 2 fr. 50 c.

FISCHER (**Emil**), Professeur de Chimie à l'Université de Berlin. — **Quatorze règles à l'usage de ceux qui font des Recherches en Chimie organique** *et, en particulier, leur travail de Thèse, suivies de quelques précautions à prendre pour éviter les accidents*. En usage dans les Laboratoires d'EMIL FISCHER, à Berlin. Traduit par H. DECKER. Brochure in-8 (20 × 13) de 18 pages; 1906..... 1 fr.

AMALOTOS (**O.-E.**) et **METTLER** (**Eric**), Assistants au Laboratoire de Chimie technique et théorique à l'Université de Genève. **Tables mériques et logarithmiques à l'usage des chimistes**. In-16 (19 × 12) VII-108 pages; 1907..... 3 fr.

TABLE DES MATIÈRES.

DÉCEMBRE 1907

	Pages.
Sur les sulfates verts de chrome; par M. ALBERT COLSON...	433
Contribution à l'étude des hydrures d'anthracène et de leurs dérivés; par M. MARCEL GODCHOT.....	468
Contribution à l'étude des oxyurées et des carbamidoxímes; par M. A. CONDUCHÉ.....	533
Table des matières du Tome XII.....	575

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS,
QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55, A PARIS.

LES

ACTUALITÉS CHIMIQUES

(REVUE DES PROGRÈS DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE)

publiée sous la direction de CH. FRIEDEL, de l'Institut

La collection complète comprend 3 volumes (1896-1897-1898)

CHAQUE VOLUME BROCHÉ..... 18 fr.

LE VIN

ET

LES VINS DE FRUITS

PAR

Pierre ANDRIEU,

Chimiste agronome.

IN-8, AVEC 78 FIGURES; 1894..... 6 FR. 50 C.

39191 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.